# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 16 AVRIL 1888.

PRÉSIDENCE DE M. JANSSEN.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — Sur la méthode des moindres carrès;
par M. J. Bertrand.

« L'histoire de la méthode des moindres carrés est singulière. Legendre, qui, le premier, l'a proposée, en 1805, aux calculateurs, ne la rattachait à aucune idée théorique. Gauss, qui depuis longtemps en faisait usage, a publié, en 1809, une démonstration acceptée sans contestation et reproduite quelques années après par Laplace. Gauss, cependant, avait fait de prudentes réserves, et ces réserves, dans son Mémoire de 1821 sur la combinaison des observations, se transforment en un abandon complet de la démonstration proposée en 1809. Les règles, qui subsistent, sont tout autrement démontrées. Le progrès paraît considérable. La démonstration de

C. R., 1888, 1° Semestre. (T. CVI, Nº 16.)

1809 supposait, pour la probabilité des erreurs, une loi très particulière, dans laquelle ne figure qu'une seule constante; celle de 1821 est affranchie de toute hypothèse.

» Le succès d'une telle entreprise semble, a priori, l'un des plus mer-

veilleux résultats de l'analyse.

» Comment déduire rigoureusement d'une loi qui reste inconnue une règle certaine et précise?

» La simplicité du résultat doit redoubler l'étonnement.

» Si des grandeurs  $l_1, l_2, \ldots, l_n$  ont été observées, la probabilité d'une erreur comprise entre z et z + dz, pour l'une d'elles, étant  $\varphi(z) dz$ , la probabilité du concours des erreurs  $z_1, z_2, \ldots, z_n$  est proportionnelle à

$$\varphi(z_1)\,\varphi(z_2)\ldots\varphi(z_n);$$

le produit doit être rendu maximum.

» La fonction  $\varphi(z)$  restant inconnue, le problème paraît insoluble.

» L'hypothèse la plus plausible est, d'après le résultat du calcul, celle qui rend minima la somme

$$(2) z_4^2 + z_2^2 + \ldots + z_n^2.$$

» Si le produit (1) est maximum quand la somme (2) est minima, il doit rester constant en même temps que celle-ci et la fonction  $\phi$  doit satisfaire à une équation de la forme

$$\varphi(x_1) \varphi(x_2) \dots \varphi(x_n) = F(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2).$$

» On déduit de cette équation bien connue

$$\varphi(z) = G e^{-k^2 z^2}.$$

» C'est la loi proposée en 1809; elle seule peut justifier la règle qu'on en a déduite.

» Le chevalier de Méré, ayant cru rencontrer un cas analogue, accusait, sans hésiter, l'Arithmétique de se démentir; mais il n'était pas géomètre, grand défaut, au jugement de Pascal, pour ceux, tout au moins, qui veulent traiter de telles questions.

» L'explication est simple : on a fait, sans en rien dire, l'hypothèse qui précise la forme de la fonction; elle consiste à supposer les erreurs infiniment petites. L'identité de tous les problèmes n'est pas, dès lors, plus étrange que celle de la loi des courbures, la même sur toutes les surfaces pour toutes les courbes issues d'un même point.

» Toutes les équations, dans la théorie de Gauss, sont réduites au premier degré.

» Si l'on nomme  $\varphi(z) dz$  la probabilité pour qu'une erreur d'observation soit comprise entre z et z + dz, on peut, z étant très petit, remplacer  $\varphi(z)$  par son développement

$$\varphi(z) = \varphi(0) + z \, \varphi'(0) + \frac{z^2}{2} \varphi''(0) + \frac{z^3}{6} \varphi'''(0) + \frac{z^4}{24} \varphi^{10}(0) + \dots$$

» Les erreurs constantes étant écartées, c'est une des hypothèses de Gauss, on a  $\varphi(z)=\varphi(-z)$ 

et, par conséquent,

$$\varphi'(o) = o, \qquad \varphi'''(o) = o.$$

On peut, puisqu'on est convenu de négliger  $z^2$  par rapport à z, négliger  $z^4$  par rapport à  $z^2$  et réduire  $\varphi(z)$  à la forme

$$\varphi(z) = \varphi(0) + \frac{1}{2}\varphi''(0)z^2 = a + bz^2.$$

Mais on a, dans les mêmes conditions,

 $Ge^{-k^2z^2} = G - Gk^2z^2$ .

Si donc on pose

 $G=a, \qquad k^2=-\frac{b}{a},$ 

on aura

$$\varphi(z) = G e^{-k^2 z^2}.$$

» La fonction  $\varphi(z)$ , quelle que soit sa forme véritable, est réductible, dans les conditions où l'on veut résoudre le problème, à celle que Gauss avait proposée d'abord.

» L'introduction d'une loi de probabilité indéterminée n'est pas le vrai progrès accompli dans le Mémoire de 1821. La condition à remplir y a été remplacée par une autre de beaucoup préférable. Au lieu de rendre maxima la probabilité d'une erreur nulle, on cherche, dans la théorie définitive, à diminuer, pour chaque inconnue, la valeur probable du carré de l'erreur commise. »

## SPECTROSCOPIE. - Sur les spectres de l'oxygène; par M. J. JANSSEN.

« Il vient de se produire récemment la constatation d'un fait qui fournit une démonstration remarquable de la loi sur la production des bandes obscures que j'ai découvertes dans le spectre de l'oxygène.

» L'Académie se rappelle que j'ai annoncé (¹) que les phénomènes d'absorption élective dans le gaz oxygène se traduisent par deux systèmes

spectraux très différents:

» Un premier système, constitué par des raies fines et qui obéit à la loi du produit de l'épaisseur gazeuse traversée par la densité du gaz;

» Un second système, formé par des bandes estompées beaucoup plus difficilement résolubles, qui est régi par la loi du produit de l'épaisseur

par le carré de la densité.

- » Cette seconde loi étant toute nouvelle en analyse spectrale, j'ai dû m'attacher, d'une part, à instituer toutes les expériences nécessaires pour démontrer que ce système de bandes obscures appartenait bien à l'oxygène, et ensuite toutes celles qu'exigeait la constatation de cette loi nouvelle.
- » Ces expériences ont embrassé une échelle très étendue, depuis plus de 100<sup>atm</sup> jusqu'à quelques-unes seulement, et avec des longueurs de tubes allant de 0<sup>m</sup>, 42 jusqu'à 60<sup>m</sup>.

» En même temps, j'entrepris de longues observations sur l'atmosphère, observations mises en rapport avec les expériences des tubes.

» Ces observations, et notamment celles que je faisais pendant l'automne dernier au pic du Midi, m'ont démontré que toutes les bandes du spectre de l'oxygène se retrouvent dans le spectre de la lumière solaire, à la condition de faire traverser à celle-ci des épaisseurs suffisantes du milieu atmosphérique. Mais j'ai fait plus: j'ai comparé, en m'aidant de la Photographie, les intensités des bandes du spectre atmosphérique avec celles que donnaient les tubes, et je me suis assuré que les intensités de ces bandes atmosphériques, avec certaines corrections, satisfaisaient encore à la loi du carré. Il en résultait que cette loi était vérifiée depuis une densité nulle de l'oxygène, jusqu'à celle qui correspond à plus de 100° atm.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CII, p. 1352.

- » Or j'apprends, par le numéro de mars dernier des Annales de M. Wiedemann, que M. Olszewski, en liquéfiant de l'oxygène, a eu l'idée d'en examiner le spectre, et qu'il y a constaté l'existence des bandes dont j'ai entretenu l'Académie à plusieurs reprises. M. Olszewski dit les avoir reconnues avec une épaisseur de 7<sup>mm</sup> d'oxygène liquide. D'après la loi dont je parle, et en admettant une densité de l'oxygène voisine de celle de l'eau, il faudrait une épaisseur de ce liquide de 4<sup>mm</sup> à 5<sup>mm</sup> pour que la plus forte bande, celle qui est voisine de D, commençât à être perceptible.
- » On voit qu'il y a là une confirmation bien remarquable de la loi que j'ai énoncée.
- » Les recherches que je poursuis sur les spectres du gaz, et spécialement celles sur l'oxygène, embrassaient, ainsi que je l'ai dit, l'étude des effets de la densité depuis les plus faibles jusqu'aux plus élevées, c'està-dire jusqu'à la liquidité et à la solidification.
- » Un des buts principaux de ces études est de permettre la recherche de la présence de l'oxygène dans le Soleil et les autres astres. Cette étude, pour laquelle j'ai pris date (*Comptes rendus*, 16 août 1887), a déjà été commencée l'année dernière, elle sera continuée.
- » J'espère donc qu'on me permettra de poursuivre ces recherches en y mettant le temps et le soin qu'elles exigent. »
- MÉCANIQUE. Équilibre d'élasticité d'un solide sans pesanteur, homogène et isotrope, dont les parties profondes sont maintenues fixes, pendant que sa surface éprouve des pressions ou des déplacements connus, s'annulant hors d'une région restreinte où ils sont arbitraires. Cas où les données sont mixtes, c'est-à-dire relatives en partie aux pressions et en partie aux déplacements (¹); par M. J. Boussinesq.
- » VI. Il reste enfin les deux cas, que je me propose de traiter spécialement ici, où l'on connaît soit  $u_0$ ,  $v_0$  et  $p_z$ , soit  $p_x$ ,  $p_y$  et  $w_0$ . Il y a lieu de superposer alors les expressions (6) et (7), mais réduites, les unes, (6), à ce qu'elles sont quand, d'après les indications du n° III, l'on s'y donne à la surface soit  $u = u_0$ ,  $v = v_0$ , w = 0, soit u = 0, v = 0,  $w = w_0$ , et les autres, (7), à ce qu'elles deviennent lorsqu'on y annule, au contraire,

<sup>(1)</sup> Voir le précédent numéro des Comptes rendus, p. 1043.

u et v à la surface, dans le premier cas, w dans le second; en sorte que la superposition des deux systèmes (6) et (7) conduise bien aux composantes données, ou tangentielles  $u_0$ ,  $v_0$ , ou normale  $w_0$ , des déplacements de la surface. A cet effet, il suffira, d'après les formules (7) de u, v, w, d'où l'hypothèse z=0 fera disparaître les deuxièmes termes, de prendre pour tous les points (x,y,z) du corps, dans le premier cas,  $\phi=0$ ,  $\phi_1=0$  et, dans le second cas,  $\frac{d\phi}{dz}+\Phi=0$ , c'est-à-dire  $\Phi=-\frac{d\phi}{dz}$ . Les expressions  $(7\ bis)$ , de  $p_z$  dans le premier cas, et de  $p_x$ ,  $p_y$  dans le second, s'ajouteront respectivement à celles que donne la substitution, dans (2), des valeurs (6) de u, v, w, ainsi simplifiées par les suppositions respectives  $w_0=0$  ou W=0, et  $(u_0,v_0)=0$  ou (U,V)=0. Il viendra, pour le premier cas, où l'on se donne  $u_0$ ,  $v_0$ ,  $p_z$ ,

(11) (pour 
$$z = 0$$
)  $p_z = \frac{k}{k'} \left( \frac{du_0}{dx} + \frac{dv_0}{dy} \right) - \frac{1+k}{k'} \frac{d\Phi}{dz}$ 

et, pour le second cas, où l'on se donne  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $w_0$ ,

$$(12) \quad (\text{pour } \mathbf{z} = \mathbf{o}) \begin{cases} p_x = -\frac{d}{dx} \left( \frac{k}{k'} \mathbf{w}_0 + \frac{\mathbf{1} + k}{k'} \frac{d\varphi}{dz} \right) + \frac{d^2 \varphi_1}{dy \, dz}, \\ p_y = -\frac{d}{dy} \left( \frac{k}{k'} \mathbf{w}_0 + \frac{\mathbf{1} + k}{k'} \frac{d\varphi}{dz} \right) - \frac{d^2 \varphi_1}{dx \, dz}. \end{cases}$$

» VII. On voit donc que, dans le premier cas, l'unique fonction encore inconnue  $\Phi$  devra se déterminer de manière à avoir, pour z=0, sa dérivée première en z égale à  $-\frac{k'}{1+k}p_z+\frac{k}{1+k}\left(\frac{du_0}{dx}+\frac{dv_0}{dy}\right)$ ; ce qui lui assignera comme valeur le quotient, par  $-2\pi$ , du potentiel ordinaire ou inverse d'une couche dont la densité serait cette dernière expression, valeur évidemment réductible à celle-ci

(13) 
$$\Phi = -\frac{k'}{1+k} P_z + \frac{k}{1+k} \left( \frac{dU}{dx} + \frac{dV}{dy} \right),$$

si  $P_z$ , U et V sont les quotients, par  $-2\pi$ , des potentiels ordinaires  $\int \frac{dm}{r}$  de couches minces  $\int dm$  étalées sur la surface z=0 et ayant les densités superficielles respectives  $p_z$ ,  $u_0$ ,  $v_0$ . Or, l'expression (13) de  $\Phi$ , portée dans les formules (7) où  $\varphi$  et  $\varphi_1$  sont actuellement nuls, fournira des valeurs partielles de u, v, w ne contenant évidemment que les dérivées de U, V,  $P_z$ , avec le facteur z dans la plupart des termes. Il serait facile d'en éliminer

ce facteur z, mais à la condition d'introduire les dérivées de potentiels autres que  $-2\pi U$ ,  $-2\pi V$ ,  $-2\pi P_z$ , savoir celles de potentiels directs, de la forme  $\int r dm$ . L'on observerait, à cet effet, que les produits  $-2\pi z U$ ,  $-2\pi z V$ ,  $-2\pi z P_z$ , de la forme  $z \int \frac{dm}{r}$ , sont les dérivées en z des potentiels directs  $\int r dm$  des couches mêmes  $\int dm$  dont  $-2\pi U$ ,  $-2\pi V$ ,  $-2\pi P_z$  désignent les potentiels inverses.

» J'ai trouvé pour les valeurs définitives de u, v, w, en y comprenant les parties qui proviennent du type (6):

(14) 
$$\begin{cases} (u, v) = \frac{d(\mathbf{U}, \mathbf{V})}{dz} - \frac{z}{1+k} \frac{d}{d(x, y)} \left( \frac{d\mathbf{U}}{dx} + \frac{d\mathbf{V}}{dy} - \mathbf{P}_z \right), \\ w = \frac{k}{1+k} \left( \frac{d\mathbf{U}}{dx} + \frac{d\mathbf{V}}{dy} - \frac{k'}{k} \mathbf{P}_z \right) - \frac{z}{1+k} \frac{d}{dz} \left( \frac{d\mathbf{U}}{dx} + \frac{d\mathbf{V}}{dy} - \mathbf{P}_z \right). \end{cases}$$

» L'on constate directement que ces expressions satisfont à toutes les équations du problème et, en particulier, à  $(u, v, p_z)$  = les trois fonctions données de x et y, pour z = 0.

» VIII. Quant au second cas, où,  $p_x$ ,  $p_y$  et  $w_0$  étant connus, il s'agit de choisir les deux fonctions  $\varphi$  et  $\varphi_1$  de manière à vérifier les relations (12), la séparation de  $\varphi$  et  $\varphi_1$ , dans celles-ci, s'effectuera comme au n° V, c'est-à-dire en évaluant les deux expressions  $\frac{dp_x}{dx} + \frac{dp_y}{dy}$ ,  $\frac{dp_x}{dy} - \frac{dp_y}{dx}$ , et en remplaçant encore, dans les résultats,  $\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2}\right) \frac{d(\varphi, \varphi_1)}{dz}$  par  $-\frac{d^3(\varphi, \varphi_1)}{dz^3}$ . Il vient ainsi, finalement,

(15) (pour 
$$z = 0$$
) 
$$\begin{cases} \frac{d^{3} \varphi}{dz^{3}} = \frac{k}{1+k} \left( \frac{d^{2} w_{0}}{dx^{2}} + \frac{d^{2} w_{0}}{dy^{2}} \right) + \frac{k'}{1+k} \left( \frac{dp_{x}}{dx} + \frac{dp_{y}}{dy} \right), \\ \frac{d^{3} \varphi_{1}}{dz^{3}} = -\left( \frac{dp_{x}}{dy} - \frac{dp_{y}}{dx} \right). \end{cases}$$

» Donc, pour former  $\varphi$  et  $\varphi_1$ , l'on n'aura qu'à employer (au diviseur près  $-2\pi$ ), comme au n° V où les relations analogues étaient (9), le second potentiel logarithmique de couches étalées sur la surface z=0 et ayant leurs densités représentées par les deuxièmes membres de (15). Chacun de ces potentiels s'exprimera d'ailleurs, pareillement à ce qu'on a vu au même endroit, par les dérivées en x et y des potentiels, de même espèce, que donneraient des couches ayant pour densités les quantités  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $w_0$  dont les dérivées analogues figurent aux seconds membres de (15).

Appelons respectivement  $\mathcal{Q}_x$ ,  $\mathcal{Q}_y$  les deux premiers de ces potentiels (déjà employés au n° V),  $\mathfrak{P}$  le troisième; et nous aurons, en remplaçant finalement  $-\frac{d^2\mathfrak{P}}{dx^2} - \frac{d^2\mathfrak{P}}{dy^2}$  par  $\frac{d^2\mathfrak{P}}{dz^2}$ , dérivée identique au potentiel inverse  $-2\pi W$ .

(16) 
$$\begin{cases} \varphi = -\frac{k}{1+k} W - \frac{k'}{2\pi(1+k)} \left( \frac{d\mathcal{Q}_x}{dx} + \frac{d\mathcal{Q}_y}{dy} \right), \\ \varphi_1 = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{d\mathcal{Q}_x}{dy} - \frac{d\mathcal{Q}_y}{dx} \right) = \frac{k'+1}{4\pi(1+k)} \left( \frac{d\mathcal{Q}_x}{dy} - \frac{d\mathcal{Q}_y}{dx} \right). \end{cases}$$

» Or la substitution directe de ces valeurs de  $\varphi$  et  $\varphi$ , dans (12) montre qu'elles ne vérissent pas moins ces relations que les équations indéfinies  $\Delta_2 \varphi = 0$ ,  $\Delta_2 \varphi_1 = 0$  et la condition d'évanouissement des expressions partielles obtenues (7) de u, v, w aux distances infinies.

» En mettant au lieu de  $\varphi$  et  $\varphi$ , les derniers membres de (16) dans (7), où  $\Phi$  est ici  $-\frac{d\varphi}{dz}$ , et en observant d'ailleurs que les potentiels  $\mathfrak{P}_x$ ,  $\mathfrak{P}_y$ , de la forme  $\Psi = \int [z \log(z+r) - r] \, dm$ , ont leurs dérivées en x et y évaluables par la double identité

(17) 
$$\frac{d\Psi}{d(x,y)} = z \frac{d^2 \Psi}{d(x,y) dz} - \frac{d \int r dm}{d(x,y)},$$

on verra que u, v, w s'expriment seulement au moyen de potentiels inverses (dérivées secondes en z de  $\Re_x$ ,  $\Re_y$ ,  $\mathfrak{D}$ ) et des parties  $-\int r dm$  des seconds potentiels logarithmiques, parties qui, changées de signe, s'appellent les potentiels directs des couches  $\int dm$  et ont pour paramètre  $\Delta_2$  le double des potentiels inverses correspondants. Il viendra, en effet, si  $\int dm$ ,  $\int dm'$ ,  $\int dm''$  désignent respectivement les trois couches ayant pour densités  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $w_0$ , et si l'on ajoute d'ailleurs les parties de u, v, w qui proviennent de (6):

$$(18) \begin{cases} (u, v, w) = \frac{1}{\pi} \int \left(\frac{dm}{r}, \frac{dm'}{r}, -\frac{d}{dz} \frac{dm''}{r}\right) \\ -\frac{1}{2\pi(1+k)} \frac{d}{d(x, y, z)} \left[\frac{d \int r \, dm}{dx} + \frac{d \int r \, dm'}{dy} + (1-k) \int \frac{dm''}{r} - \frac{d^2 \int r \, dm''}{dz^2} \right]. \end{cases}$$

» On vérifie aisément que ces valeurs satisfont bien aux équations du problème, et notamment aux conditions concernant  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $w_0$ .

» IX. En résumé, dans le cas mixte où l'on connaît, pour chaque point de la surface, les composantes tangentielles du déplacement avec la composante normale de la pression, les potentiels ordinaires ou inverses de couches minces étalées sur la surface suffisent, avec la coordonnée normale z en facteur dans certains termes, pour exprimer la solution, tandis qu'il y faut des seconds potentiels logarithmiques ou tout au moins des potentiels directs de couches analogues, dans le cas mixte inverse où l'on se donne les composantes tangentielles de la pression avec la composante normale du déplacement. L'introduction des dérivées de pareils potentiels directs permet d'ailleurs d'éliminer le facteur z des formules du cas précédent. Et l'on voit que l'intégration s'effectue, dans ces deux cas, par les mêmes types de fonctions que dans ceux où, sur la totalité de la surface, les données relatives à chaque point concernaient toutes les trois des pressions ou toutes les trois des déplacements. »

CHIMIE AGRICOLE. — Sur les relations de l'azote atmosphérique avec la terre végétale. Réponse aux observations de M. Berthelot, insérées aux « Comptes rendus » du 9 avril; par M. Th. Schlæsing.

« Les observations de mon Confrère, M. Berthelot, se divisent en trois parties. Dans la première, il rappelle les conditions spéciales dans lesquelles il a observé la fixation de l'azote; je ne m'y arrête pas. Dans la deuxième, il discute les expériences de Boussingault sur la formation du nitre, expériences que j'ai rappelées dans ma Communication du 19 mars. Dans la troisième, il discute les expériences dont j'ai présenté le résumé à l'Académie les 26 mars et 3 avril.

### Expériences de Boussingault.

- » M. Berthelot commence en exprimant le regret que le nom vénéré de Boussingault ait été prononcé par moi au début de mon travail. J'ai lieu de m'en réjouir, au contraire, parce que l'occasion va m'être fournie de rendre à l'illustre maître un honneur qui lui est dû.
- » Au temps des recherches de Boussingault (dit M. Berthelot), il y a trente ans et plus, la terre végétale était envisagée comme un support chimique, passif, inerte, simple association de matériaux privés de vie.... Aujourd'hui, au contraire, d'après les idées que nous cherchons à faire prévaloir, la terre végétale 'est regardée comme

un support actif, comme une chose vivante, c'est-à-dire que l'on explique ses propriétés par l'existence des micro-organismes dont elle est remplie....

» La plupart des lecteurs des Comptes rendus ne sont pas au courant des travaux dont la terre végétale a été l'objet. En lisant les lignes précédentes, ils penseront que l'œuvre de Boussingault, celle du moins qui concerne la terre végétale, est maintenant surannée, et ils seront portés à croire que M. Berthelot a ouvert, en cette question, une voie nouvelle à la Science. Ce serait une grave erreur; ce serait en même temps, j'en suis sûr, une fausse interprétation de la pensée de mon Confrère.

» Dans son deuxième Mémoire sur la terre végétale, écrit en 1859,

Boussingault dit:

» Un examen plus approfondi m'a fait voir d'ailleurs que la terre végétale ne renferme pas seulement de la matière organisée morte, mais aussi des êtres vivants, des germes dont la vitalité, d'abord suspendue par l'effet de la dessiccation, se rétablit aussitôt qu'ils sont placés dans des conditions favorables d'humidité et de température.... Ainsi, quoi qu'on fasse, on ne saurait enfermer dans un appareil de la terre végétale exempte de germes qui produiront bientôt une végétation souterraine consommant à son profit une partie des principes fertilisants.... En un mot, il arrive avec la terre végétale convenablement humectée ce que M. Bineau a si heureusement constaté avec l'eau pluviale, dans laquelle les cryptogames qui y naissent font disparaître les nitrates et les sels ammoniacaux dont ils fixent l'azote pour se constituer, ajoutant ainsi à l'eau ce qu'elle n'avait pas, de la matière organisée....

» Ainsi, l'idée de considérer la terre végétale non comme une chose morte, mais bien comme un habitat d'êtres vivants, n'est pas aussi neuve que pourrait le laisser supposer la rédaction de M. Berthelot. Au reste, au moment où Boussingault l'énonçait, M. Pasteur avait déjà publié ses Mémoires sur les fermentations lactique et alcoolique; il allait donner celui sur les corpuscules organisés de l'air. Boussingault avait, des premiers, adopté ses idées; il suivait ses travaux avec une attentive admiration. Comment n'aurait-il pas appliqué lui-même à la matière organique de la terre végétale, objet de ses recherches, la notion si nette et si simple, révélée dès lors par M. Pasteur, du rôle joué dans la nature par les micro-organismes, chargés de restituer à l'air et au sol les matériaux que la végétation leur a empruntés?

» Depuis lors, quelques progrès dans la connaissance du travail des micro-organismes du sol ont été obtenus : on a isolé quelques-uns de ces êtres et défini leurs opérations, les conditions de leur vie. Aujourd'hui, M. Berthelot s'efforce d'ajouter à ceux qui nous sont connus un nouveau micro-organisme, chargé d'une fonction synthétique, celle de fixer l'azote gazeux. Voilà, jusqu'à présent, sa part dans l'ensemble des travaux par lesquels on cherche, depuis 1859, à mieux définir les actions des infiniment petits sur la matière organique de la terre végétale.

» Examinant les expériences de Boussingault rappelées par M. Schlæsing, M. Berthelot dit qu'il faut « écarter d'abord toutes les expériences réputées » naguère les plus décisives, celles qui ont été faites avec des sols calcinés; car de tels sols ne renferment plus les organismes vivants qui sont » supposés déterminer la fixation de l'azote ». Mais, parmi les expériences que j'ai rappelées, et relatives à la nitrification de la terre végétale, il n'y en a pas une seule faite en sol calciné; cela se comprend de reste. Quand Boussingault étudiait la végétation indépendamment du sol, il fallait bien annuler l'action de celui-ci par le feu; quand il étudiait la nitrification, il se gardait bien de détruire la matière organique. Alors, pourquoi parler des sols calcinés, qui n'ont rien à faire ici? N'est-ce pas mêler des recherches du maître d'ordres absolument différents et introduire gratuitement une confusion qui peut dérouter le lecteur.

» Puis, mon Confrère s'efforce de démontrer que les expériences de Boussingault que j'ai citées réalisent des conditions incompatibles avec la fixation de l'azote. Je ne le suivrai pas sur ce terrain, n'ayant pas à défendre Boussingault de n'avoir pas réussi dans une entreprise qu'il ne poursuivait pas.

### Mes expériences.

- » M. Berthelot en fait une critique extrêmement vive :
- » Les matières qui m'ont servi sont des mélanges hétérogènes et ne méritent pas le nom de terres.
  - » Je n'ai pas donné leur teneur en azote, carbone, potasse.
  - » Mes mesures gazométriques n'ont pas l'exactitude que je leur suppose.
  - » Mes terres contiennent trop peu d'argile.
- » Je n'ai rempli aucune des conditions physiologiques du développement du microbe fixateur; ainsi, dans ma première série d'expériences, j'ai fait périr le microbe par la vapeur mercurielle; aussi ai-je abandonné ces expériences (†); mes terres, dans la deuxième série d'expériences, ont

<sup>(</sup>¹) Où M. Berthelot a-t-il vu que j'abandonne ces expériences? Voilà une singulière façon de traduire les serupules d'un savant qui recommence des essais très laborieux pour réfuter d'avance une objection qu'on pourrait lui opposer.

absorbé beaucoup moins d'oxygène que dans la première; elles étaient trop compactes; elles étaient trop humides; enfin, chose grave, j'ai tué le microbe fixateur, par la chaleur, dès le début de mes expériences.

» On pourrait se demander tout d'abord si ces conditions physiologiques, que M. Berthelot fait valoir avec tant d'insistance, sont aussi bien définies qu'il le pense. Il y aurait sur ce point matière à discussion, en prenant pour base ses nombreuses expériences; mais je laisse ce sujet.

» Je dis seulement que mes terres ont été dans des conditions toutes pareilles à celles où se trouvaient des terres de M. Berthelot qui ont fixé de

l'azote: c'est ce que je vais montrer.

- » Je ne sais, dit mon Confrère, jusqu'à quel point on peut qualifier de terres végétales les mélanges hétérogènes employés par notre Confrère, lesquels renferment pour la plupart la moitié et même jusqu'à \frac{88}{100} de leur poids de sables grossiers, siliceux ou calcaires, matériaux incohérents et non ameublis, peu propres au développement des êtres vivants....
- » M. Berthelot n'a jamais vu mes terres; comment peut-il en juger de la sorte? Ses appréciations ne sont nullement autorisées par les analyses que j'ai rapportées, faites, selon l'habitude, sur les éléments qui ont traversé un crible à mailles de 1<sup>mm</sup>.
- » M. Berthelot se trompe absolument sur les caractères physiques de mes terres : celles-ci sont essentiellement homogènes et parfaitement ameublies, ayant été tamisées. Au reste, je n'insiste pas sur ce premier reproche ; car, tout à l'heure, M. Berthelot va, par une singulière contradiction, accuser les mêmes terres d'un excès de compacité. Comment des matériaux incohérents forment-ils des masses compactes sous la simple pression des doigts? Je laisse à mon Confrère le soin de résoudre ce problème.
- » Les doses d'azote dans mes terres ont varié depuis les taux les plus faibles (kaolin, Montretout) jusqu'au taux de \(\frac{1}{1000}\) (sous-sol de Neauphle), à peu près comme dans les expériences de M. Berthelot. Je n'ai pas trouvé dans les Mémoires de mon Confrère (insérés aux Annales de Chimie et de Physique, numéro de janvier 1888) les teneurs de ses terres en potasse et en carbone. Pourquoi me demande-t-il ces teneurs dans les miennes?
- » Mes terres étaient certainement plus accessibles aux gaz, sous la forme de fragments poreux, ayant au plus 15<sup>mm</sup> dans leur plus grande dimension, laissant entre eux de larges interstices, que ne l'ont été celles de M. Berthelot au cours des expériences qui lui ont donné ses résultats les plus brillants. Dans çes expériences, en effet, les terres ont été exposées en plein champ dans de grands vases contenant 50<sup>kg</sup> de chacune, où elles ont

éprouvé sans doute l'inévitable tassement produit par les eaux pluviales.

» Mes terres n'étaient pas plus humides que celles de M. Berthelot dans ces mêmes expériences. Voici, en effet, les humidités de mes terres, rapportées à 100 de matière sèche (¹):

» Or l'humidité des terres exposées en plein champ de M. Berthelot a varié entre 10 et 16,7 pour 100. Ces terres ont d'ailleurs été fréquemment imbibées à saturation par les pluies, et fréquemment on a recueilli des eaux de drainage; néanmoins, les quantités d'azote fixées, rapportées à l'hectare (4000 tonnes de terre), ont été considérables : l'une d'elles a atteint le chiffre de 1920<sup>kg</sup>! On voit combien M. Berthelot exagère la critique quand il accuse mes terres d'un excès de compacité et d'un excès d'humidité.

» Ai-je fait périr le microbe fixateur par la chaleur? Quand M. Berthelot m'accuse de sa mort, il oublie que les terres chauffées étaient dans le vide. Faut-il lui rappeler que la plus légère élévation de température suffit alors pour déterminer la formation de la vapeur nécessaire pour l'entraînement des dernières traces de gaz? En fait, j'ai exécuté une distillation dans le vide à une température qui n'a certainement pas dépassé, si même elle les a atteints, trente degrés. Une pareille température ne peut être mortelle pour le microbe fixateur d'azote.

» M. Berthelot trouve que les terres employées par moi sont trop pauvres en argile, seul support probable du microbe; elles contiennent, d'après mes analyses, 19, 12, 7 pour 100 de cette substance. Partant de là, mon Confrère se croit autorisé à multiplier par  $\frac{100}{19}$ ,  $\frac{100}{12}$ ,  $\frac{100}{7}$  le nombre 1<sup>kg</sup>, 6 que j'ai bien voulu considérer comme une limite maxima de la fixation d'azote, par hectare, d'après l'une de mes expériences, la plus favorable à l'hypothèse de la fixation d'azote par la terre végétale. Mon Confrère ne connaît probablement pas ma méthode d'analyse mécanique des sols, généralement adoptée aujourd'hui; sans quoi, il saurait qu'une terre, qui donne 19 pour 100 d'argile, est déjà notablement forte; que le maximum d'argile que puisse donner une terre arable est aux environs de 35 pour 100;

<sup>(1)</sup> Je laisse de côté l'expérience faite avec kaolin (F), parce que, l'humidité de cette matière ayant été de 27 pour 100, M. Berthelot ne manquerait pas de rejeter l'expérience.

qu'au delà de cette proportion une terre n'est plus labourable : c'est une masse argileuse trop plastique pour se prêter à la culture. Il n'est donc pas permis de calculer comme le fait M. Berthelot et de rapporter à 100 d'argile pure le chiffre de 1<sup>kg</sup>, 6. D'ailleurs, avant de faire ses multiplications, M. Berthelot devrait démontrer que la quantité de microbes fixateurs dans une terre est proportionnelle à la quantité d'argile. Au reste, quelle est donc la constitution de ces sables argileux qui jouent un si grand rôle dans les Mémoires de M. Berthelot? On ne sait. Seulement, je constate que le mot sable, tantôt seul, tantôt avec le mot argileux, revient à chaque instant dans ces Mémoires. Sable n'est pas synonyme d'argile, et il faut bien croire que M. Berthelot a lui-même opéré sur des mélanges de vrai sable et d'argile. En quoi le sable de Montretout est-il si différent du sable de Meudon, que l'un soit privé du microbe fixateur, quand l'autre le possède?

» Mes mesures volumétriques mêmes ne trouvent pas grâce devant mon Confrère. Il insiste sur la variété des opérations qu'il me faut exécuter, extractions de gaz, transvasements, chauffage, manipulations diverses, effectuées sur 2<sup>kg</sup> de terre imbibée d'eau absorbant l'oxygène et émettant de l'acide carbonique. Je puis affirmer à mon Confrère que tout cela se fait aisément, proprement, sans perte, quand l'opérateur a quelque habitude du maniement des gaz. Qu'importe que l'air, qui vient d'être mesuré dans un volumètre à mercure ou à eau, éprouve une altération dès qu'il est au contact de la terre? Je suis certain que, si M. Berthelot avait une fois extrait les gaz contenus dans de la terre, il aurait été frappé de la simplicité de l'opération; il aurait appris que le vide se maintient sans aucun dégagement de quelque gaz occlus dans je ne sais quels éléments de la terre qui n'abandonneraient ce gaz occlus qu'à la température de la chaleur rouge.

» Quant à l'exactitude de mes mesures, je suis prêt à la discuter quand M. Berthelot le désirera. En attendant, je l'engage à remplacer dans les formules qui donnent les volumes gazeux à 0° et  $760^{\text{mm}}$  toutes les hauteurs mercurielles observées H, H', h, ... par H  $\pm$  0<sup>mm</sup>, 1, H'  $\pm$  0<sup>mm</sup>, 1, h  $\pm$  0<sup>mm</sup>, 1, et à effectuer les calculs dans le cas le plus défavorable, celui où toutes les erreurs s'ajoutent en plus ou s'ajoutent en moins : il verra que l'erreur maxima n'atteint pas  $\pm$  1° . Je m'en rapporte avec confiance à l'opinion des physiciens, auxquels M. Berthelot fait appel. Ils jugeront, comme moi, qu'une méthode d'analyse directe, donnant une approximation de 1° c, soit de 1<sup>mg</sup>, 25 d'azote, dans des expériences sur 2<sup>kg</sup> de terre, est infiniment supérieure à une méthode indirecte fondée sur des dosages par la chaux sodée, qui commet des erreurs du même ordre en grandeur absolue que les

miennes, quand elle est appliquée à 30gr de terre, c'est-à-dire à une quantité soixante fois moindre (¹).

- » Je me résume :
- 1° M. Boussingault n'a pas considéré la terre végétale comme une chose inerte et sans vie.
- 2° Les vives critiques que formule M. Berthelot à l'égard de mes propres expériences ne sont nullement fondées.
- 3º Enfin, pour qu'on ne puisse jamais dénaturer ma propre pensée, je déclare nettement, comme je l'ai fait déjà verbalement dans la dernière séance, que je ne nie pas la possibilité de la fixation de l'azote atmosphérique dans la terre végétale: je dis seulement que jusqu'ici mes expériences ne la constatent pas, et que je ne la trouve pas démontrée avec une précision suffisante par les analyses de M. Berthelot. »

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. H. LEPLAY soumet au jugement de l'Académie une Note ayant pour titre: « Sur la formation des acides organiques, des matières organiques azotées et du nitrate de potasse dans les différentes parties de la betterave en végétation de deuxième année, dite *porte-graines*, par l'absorption par les radicules des bicarbonates de potasse, de chaux et d'ammoniaque ».

(Commissaires: MM. Peligot, Schlæsing.)

M. L. Abram adresse la description et le dessin d'un nouveau manipulateur pour le télégraphe Morse.

(Renvoi à l'examen de M. Mascart.)

(1) Voici l'écart entre deux dosages par lesquels M. Berthelot a contrôlé le procédé de la chaux sodée:

|            |         |          | Azote.     |
|------------|---------|----------|------------|
|            |         |          | gr         |
| I rapporté | au kilo | sec      | <br>1,3417 |
| II         | ))      |          | <br>1,2772 |
|            |         |          |            |
|            | Dit     | fférence | <br>0,0635 |

Pour 1kg l'écart des dosages est de......  $64^{\text{mgr}}$ , 5 Pour 2kg il serait de......  $149^{\text{mgr}}$ ,  $\alpha$ 

M. Bourchani adresse une Communication relative au Phylloxera.

(Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

#### CORRESPONDANCE.

M. Bertin, M. Cloué prient l'Académie de les comprendre parmi les candidats à la place devenue vacante, dans la Section de Géographie et de Navigation, par suite du décès de M. le général *Perrier*.

(Renvoi à la Section de Géographie et de Navigation.)

- M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une Lettre, adressée à l'Académie par M. le Ministre de l'Instruction publique.
- « A la suite d'un vœu exprimé par le Conseil supérieur de Statistique, le Ministère de la Guerre, sur la demande de M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie, a fait procéder à la détermination de la superficie territoriale de la France continentale. Cet intéressant travail a été entrepris par le Service géographique de l'armée sous la direction du regretté général Perrier.
- » Il résulte d'un premier Rapport adressé par l'éminent géographe à M. le Ministre de la Guerre, le 1<sup>er</sup> décembre dernier, que la superficie de la France, calculée par la méthode planimétrique, sur la Carte de l'État-Major au ½0000, doit être estimée à 536408<sup>kmq</sup>, c'est-à-dire à une superficie de 8012<sup>kmq</sup> plus grande que celle qui est indiquée par le Bureau des Longitudes, et de 2929<sup>kmq</sup> supérieure à l'évaluation produite par le général russe Strelbitsky.
- » Mais, quelle que soit la précision avec laquelle ce premier travail ait été exécuté, M. le général Perrier ne l'a fourni qu'à titre de document destiné à être complété avant qu'il soit possible de fournir les chiffres définitifs, non plus par kilomètres carrés, mais par hectares. En effet, la surface mesurée à l'aide du planimètre le long de la frontière maritime a été limitée, en général, à la laisse de basse mer. Partout où il y avait incertitude, on a tracé en rouge sur les cartes la ligne suivie par la pointe du planimètre. L'évaluation de la superficie territoriale de la France ne pourra donc être rendue définitive qu'après la fixation précise de la position de la ligne de

laisse de basse mer sur tous les points des côtes où elle se trouve encore incertaine. Or c'est cette indication que le service géographique de l'armée

demandait au Conseil supérieur de statistique de lui donner.

» Saisi de la question par M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie, le Conseil supérieur de Statistique n'a pas cru avoir une compétence légale suffisante sur une matière qui touche autant à la Science et à la Législation qu'à l'Administration et à la Statistique. Il lui a paru que l'étude de la fixation de la ligne de laisse de basse mer pourrait, au contraire, être très utilement confiée à une Commission spéciale.

» M. le Ministre de l'Instruction publique invite l'Académie à désigner deux de ses Membres pour prêter aux travaux de cette Commission l'appui

de leurs lumières.

» La détermination de la superficie territoriale de la France par département et par arrondissement intéresse non seulement la Science, mais aussi tous les départements ministériels, car elle seule peut leur fournir les moyens de dresser les statistiques administratives sur des bases scientifiques fixes et concordantes, toutes les fois qu'il y a lieu d'établir le rapport entre un phénomène observé et la circonscription administrative qui lui sert de support. »

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un Ouvrage de M. G. Planté, intitulé: « Phénomènes électriques de l'atmosphère ». (Présenté par M. Becquerel.)

ANALYSE MATHEMATIQUE. - Sur quelques familles d'opérateurs différentiels. Note de M. R. Perrin, présentée par M. Halphen.

« Parmi les opérateurs différentiels, en nombre indéfini, qu'on peut concevoir appliqués à des fonctions homogènes et isobariques de u séries de quantités  $a_0, a_1, \ldots, a_n; a'_0, a'_1, \ldots, a'_{n'}, \ldots; a^{\mu}_0, a^{\mu}_1, \ldots, a^{\mu}_{n_{\mu}}$  (qui seront par exemple les coefficients de µ formes binaires simultanées d'ordre  $n, n', \ldots, n_{\mu}$  respectivement); quelques-uns sont bien connus comme jouant un rôle important dans la théorie des formes. Je me propose de montrer qu'on peut les rattacher à un petit nombre de familles dont tous les membres jouissent de propriétés offrant un certain intérêt au point de vue de cette même théorie.

» Soit d'abord la famille (\u00e4), définie par la formule

(1) 
$$\zeta_p = \sum_{u} \left[ a_0 \frac{d}{da_p} + \frac{p+1!}{p! \, 1!} \, a_1 \frac{d}{da_{p+1}} + \ldots + \frac{p+r!}{p! \, r!} \, a_r \frac{d}{da_{p+r}} + \ldots \right],$$

où p est un entier quelconque positif ou nul :  $\zeta_0$  est l'opérateur d'Euler, qui multiplie toute fonction homogène par son degré;  $\zeta_1$  est l'annulateur de tout péninvariant du système des  $\mu$  formes binaires (dans cette formule comme dans toutes celles qui suivront, on devra remplacer o! par 1).

» L'alternant de deux opérateurs  $\zeta$  quelconques est nul, c'est-à-dire qu'on a, quels que soient p et q,

$$\zeta_p \zeta_q - \zeta_q \zeta_p = 0.$$

On le vérifie sans peine à l'aide de la notation de Sylvester, suivant laquelle  $\zeta_n \zeta_a = \zeta_n \zeta_a + \zeta_n \star \zeta_a,$ 

en formant directement le terme général et les termes extrêmes de  $\zeta_p \star \zeta_q$ , ainsi que  $\zeta_q \star \zeta_p$ .

» La relation (2), pour q = 1, donne cette propriété remarquable, que tout opérateur de la famille ( $\zeta$ ), appliqué à un péninvariant, fournit un autre péninvariant.

» Appliqué à un péninvariant d'étendue n et à une seule série de coefficients a, l'opérateur  $\zeta_n$  se réduit à  $a_0 \frac{d}{da_n}$ : on retrouve ainsi le théorème connu, que la dérivée d'un péninvariant par rapport au coefficient de rang le plus élevé est encore un péninvariant.

» Appliqué à la forme  $(a_0 a_1 \dots a_n)(x, y)^n$ , l'opérateur  $\zeta_p$  équivaut à  $\frac{1}{p!} y^p \frac{d^p}{dx^p}$ . Appliqué à un covariant ou à un semi-covariant de cette forme, il fournit un semi-covariant, en général de même ordre, comme on le vérifie aisément à l'aide de la relation (2).

» Une seconde famille  $(\omega)$  est définie par la formule

(3) 
$$\omega_p = \sum_{\mu} \left[ a_1 \frac{d}{da_p} + \frac{p+1!}{p! \ i!} a_2 \frac{d}{da_{p+1}} + \ldots + \frac{p+r!}{p! \ r!} a_{r+1} \frac{d}{da_{p+r}} + \ldots \right].$$

» ω<sub>0</sub> est l'opérateur qui a été récemment étudié sous la désignation de

 $\frac{d}{d\zeta}$ , par M. d'Ocagne et par moi-même, sous celle de  $\frac{d}{d\omega_0}$ , par M. Deruyts;  $\omega_1$  est l'opérateur isobarique qui reproduit toute fonction isobarique en la multipliant par son poids.

» L'alternant de deux opérateurs de la famille ( $\omega$ ) appartient à la même famille :

(4) 
$$\omega_p \omega_q - \omega_q \omega_p = (p-q) \frac{p+q-1!}{p! \ q!} \omega_{p+q-1}.$$

» L'alternant d'un opérateur  $\zeta$  et d'un opérateur  $\omega$  appartient à la famille  $(\zeta)$  :

(5) 
$$\zeta_q \omega_p - \omega_p \zeta_q = \frac{p+q-1!}{p! \ q-1!} \zeta_{p+q+1}.$$

» On conclut de (4) que les seuls opérateurs ω, réellement distincts, sont les quatre premiers, car on obtient pour les autres l'expression générale

$$\omega_{p+3} = \frac{3 \cdot 2^{p+1}}{p! \, p+3!} \left[ \omega_3 \omega_2^p - p \omega_2 \omega_3 \omega_2^{p-4} + \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} \omega_2^2 \omega_3 \omega_2^{p-2} - \dots + (-1)^p \omega_2^p \omega_3 \right].$$

- » On conclut de (5):
- » 1º Que  $\zeta_2$  et  $\omega_0$ , appliqués, une seule fois chacun, à un péninvariant, sont commutatifs;
- » 2° Que  $\zeta_p$ , pour  $p > \mathbf{r}$ , peut s'exprimer comme suit en fonction de  $\omega_2$  et de  $\zeta_1$ :

$$\zeta_{p} = \frac{2^{p-1}}{p! p-1!} \left[ \zeta_{1} \omega_{2}^{p-4} - (p-1) \omega_{2} \zeta_{4} \omega_{2}^{p-2} + \frac{(p-1)(p-2)}{1\cdot 2} \omega_{2}^{2} \zeta_{4} \omega_{2}^{p-2} - \ldots + (-1)^{p-1} \omega_{2}^{p-1} \zeta_{4} \right];$$

» 3° Que, pour un péninvariant de degré θ, on a

$$\zeta_1 \omega_0^m = m \theta \omega_0^{m-1},$$

relation à laquelle j'étais déjà parvenu par une autre voie (Comptes rendus, 18 avril 1887);

» 4° Que, pour une fonction quelconque de degré θ, on a

$$\zeta_{i}^{m}\omega_{p}=\omega_{p}\zeta_{i}^{m}+m\zeta_{p}\zeta_{i}^{m-1}.$$

» Donc  $\omega_p$ , appliqué au coefficient du dernier terme d'un covariant ou d'un semi-covariant d'ordre m-1, fournit le coefficient du dernier terme d'un semi-covariant, en général d'ordre m: c'est l'extension d'une propriété déjà connue pour  $\omega_0$ , et évidente pour  $\omega_4$ .

» Si l'on introduit l'opérateur

$$\eta = \sum_{n} \left[ na_1 \frac{d}{da_0} + (n-1)a_2 \frac{d}{da_1} + \ldots + a_n \frac{d}{da_{n-1}} \right],$$

qui joue, dans la théorie des invariants, un rôle symétrique de celui de  $\zeta_1$ , on trouve sans peine les deux relations (pourvu que  $n=n'=\ldots=n_{\mu}$ )

$$\begin{split} &\zeta_{p}\eta - \eta\zeta_{p} = (n-p+1)\zeta_{p-1} - 2p\omega_{p}, \\ &\omega_{p}\eta - \eta\omega_{p} = (n-p+1)\omega_{p-1} - (2p-1)\omega_{p}' \end{split}$$

( $\omega'$  désignant une troisième famille qui se déduit de  $\omega$  comme  $\omega$  se déduisait de  $\zeta$ , en augmentant d'une unité les indices des  $\alpha$  multiplicateurs), lesquelles permettent, dans ce cas, d'exprimer tous les  $\omega$  et  $\omega'$  autres que  $\omega_0$ ,  $\omega'_0$ ,  $\omega_1$ , par des combinaisons de  $\eta$  avec  $\omega$ ,  $\omega'_0$  et les  $\zeta$ .

» Je ferai remarquer, pour terminer, que l'on a, d'une manière générale,

$$\zeta_p \star \zeta_q \star \zeta_r \star \ldots \star \zeta_t = \frac{p+q+\ldots+t!}{p!\, q! \ldots t!} \zeta_{p+q+\ldots+t}.$$

» On démontre dès lors sans difficulté que  $\zeta_p \zeta_q \dots \zeta_t$ , c'est-à-dire

$$\sum_{\mu} \sum_{p,q,...,t} \left( \frac{p+p'! \ q+q'! \dots t+t'!}{p! \ q! \dots t! \ p'! \ q'! \dots t'!} a_p a_q \dots a_t \frac{d^s}{da_{p+p'} da_{q+q'} \dots da_{t+t'}} \right)$$

(s'étant le nombre des lettres a employées), appliqué à un péninvariant, donne un péninvariant.

» Si donc e est un péninvariant d'étendue n, de degré  $\theta$  et de poids  $\pi$ , et qu'on prenne  $s=\theta$ ,  $p'+q'+\ldots+t'=\pi-1$ , puisqu'il n'existe pas de péninvariant de poids 1, l'opérateur ci-dessus devra donner zéro : d'où autant de relations entre les coefficients numériques de e qu'il existe de

manières de former  $\pi - 1$  avec  $\theta$  entiers au plus égaux à n. On retrouve ainsi précisément les mêmes équations de condition que fournit la relation  $\zeta_1(v) = 0$ , quand on annule séparément les coefficients des divers termes du résultat. »

ALGÈBRE. - Sur une source d'équations algébriques ayant toutes leurs racines réelles. Note de M. G. Fourer, présentée par M. Halphen.

« On rencontre, dans diverses questions d'Analyse et de Géométrie, des types remarquables d'équations algébriques ayant toutes leurs racines réelles. Telles sont notamment les équations auxquelles conduit la division d'un arc de cercle en parties égales, et celles qu'on obtient en égalant à zéro certains polynômes, comme ceux de Legendre et de M. Hermite, qui satisfont à des équations différentielles du second ordre d'une forme spéciale. Laguerre, dans un de ses derniers Mémoires (¹), a exposé d'ingénieuses méthodes pour former de pareilles équations, en employant exclusivement les ressources de l'Algèbre (²). Je vais indiquer, en me plaçant au même point de vue, un artifice algébrique qui permet de combiner entre elles des équations ayant toutes leurs racines réelles, de manière à en déduire de nouvelles possédant la même propriété. Je m'appuie, pour cela, sur le théorème suivant, qui me paraît intéressant en lui-même.

» Théorème. — Si l'équation

$$F(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \ldots + a_{n-1} x + a_n = 0$$

a toutes ses racines réelles, l'équation

$$\Phi(x) \equiv a_0 f(x) + a_1 f'(x) + a_2 f''(x) + \dots + a_{n-1} f^{(n-1)}(x) + a_n f^{(n)}(x) = 0,$$

dans laquelle f(x) représente un polynôme entier d'un degré égal ou supérieur à n, a au moins autant de racines réelles que l'équation  $f(x) = o(^3)$ , et si elle en a davantage, l'excédent est un nombre pair.

<sup>(1)</sup> Journal de Mathématiques pures et appliquées, 3° série, t. IX, p. 99 à 146.

<sup>(2)</sup> Voir, sur le même sujet, une Communication de M. d'Ocagne, à la page 731 du présent Volume.

<sup>(3)</sup> Dans tout le cours de cette Note, les racines sont comptées avec leur degré de multiplicité.

» De là on conclut immédiatement que, si les équations F(x) = 0 et f(x) = 0 ont toutes leurs racines réelles, il en est de même de l'équation  $\Phi(x) = 0$ .

» La démonstration du théorème qui vient d'être énoncé repose sur le suivant :

» L'équation

$$\varphi(x) \equiv f(x) + uf'(x) = 0,$$

dans laquelle f(x) désigne un polynôme entier et u un nombre réel quelconque (†), a au moins autant de racines réelles que l'équation f(x) = 0, et, si elle en a davantage, l'excédent est un nombre pair.

» On démontre ce théorème très simplement, en substituant, dans  $\varphi(x)$ ,  $\pm \infty$  et les racines de f'(x) = 0, ce qui, au point de vue des signes, donne les mêmes résultats qu'en opérant les mêmes substitutions dans f(x).

» Cette proposition une fois établie, on en conclut que l'équation

$$f(x) + u_1 f'(x) + u_2 [f'(x) + u_1 f''(x)] = 0,$$

c'est-à-dire, sous une forme plus symétrique,

$$f(x) + (u_1 + u_2)f'(x) + u_1u_2f''(x) = 0,$$

a un nombre de racines réelles qui égale, ou surpasse d'un nombre pair, le nombre des racines réelles de f(x) = 0; et, en généralisant, on démontre aisément qu'il en est de même de l'équation

$$f(x) + S_1 f'(x) + S_2 f''(x) + \ldots + S_{n-1} f^{(n-1)}(x) + S_n f^{(n)}(x) = 0$$

dans laquelle  $S_i$ ,  $S_i$ ,  $S_n$  désignent respectivement la somme de n nombres réels  $u_1, u_2, \ldots, u_n$  arbitrairement choisis,  $S_i$  la somme des produits de ces nombres i à i, et  $S_n$  leur produit.

» En remarquant que les nombres  $u_1, u_2, \ldots, u_n$  sont les racines de l'équation

 $x^{n} - S_{1}x^{n-1} + S_{2}x^{n-2} - \ldots + (-1)^{n}S_{n} = 0,$ 

et que cette équation peut s'écrire sous la forme de l'équation F(x) = 0, on obtient le théorème qu'il s'agissait d'établir.

» Applications. - On peut déduire de ce théorème un assez grand

<sup>(1)</sup> Ce théorème subsiste, lorsqu'on remplace u par une fonction linéaire de x, dans laquelle le coefficient de x est positif.

nombre de conséquences intéressantes, en prenant pour f(x) ou F(x) des polynômes d'une forme particulière, dont tous les facteurs linéaires soient réels. Je vais en donner quelques exemples, choisis parmi les plus simples.

- » 1° En faisant  $f(x) \equiv x^n$ , on obtient immédiatement cette proposition:
- » Si l'équation

$$F(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + ... + a_{n-2} x^2 + a_{n-1} x + a_n = 0$$

a toutes ses racines réelles, il en est de même de l'équation

$$a_0 \frac{x^n}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot ... n} + a_1 \frac{x^{n-1}}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot ... (n-1)} + ... + a_{n-2} \frac{x^2}{1 \cdot 2} + a_{n-1} x + a_n = 0,$$

et, plus généralement, de l'équation

$$a_0 \frac{x^n}{(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots n)^{\mu}} + a_1 \frac{x^{n-1}}{[1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots (n-1)]^{\mu}} + \dots + a_{n-2} \frac{x^2}{(1 \cdot 2)^{\mu}} + a_{n-1} x + a_n = 0,$$

dans laquelle u désigne un nombre entier positif quelconque.

- » C'est un cas particulier d'un théorème dû à Laguerre (†).
- » En supposant  $F(x) \equiv (x+1)^n$  dans l'énoncé précédent, on en conclut que *l'équation*

$$\frac{x^{n}}{(1.2.3...n)^{\mu}} + n \frac{x^{n-1}}{[1.2.3...(n-1)]^{\mu}} + \frac{n(n-1)}{1.2} \frac{x^{n-2}}{[1.2.3...(n-2)]^{\mu}} + \dots + nx + 1 = 0$$

a toutes ses racines réelles.

- » Le polynôme qui forme le premier membre de la dernière équation, dans l'hypothèse  $\mu=1$ , a fait l'objet d'importantes recherches de la part de plusieurs géomètres, Abel, MM. Tchébichef, Laguerre et Halphen.
- » 2° Remplaçons successivement, dans l'énoncé du théorème général, F(x) par le polynôme de M. Hermite

$$x^{n} - \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} x^{n-2} - \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} x^{n-4} - \dots$$

et par le polynôme

$$\frac{x^n}{(1,2,3...n)^p} + n \frac{x^{n-1}}{[1,2,3...(n-1)]^{p-1}} + \dots + nx + 1 = 0,$$

<sup>(1)</sup> Journal de Mathématiques pures et appliquées, 3e série, t. IX, p. 133.

dont tous les facteurs linéaires sont réels, ainsi qu'on l'a vu tout à l'heure. On arrive alors aux conséquences suivantes :

» Le nombre des racines réelles des équations

$$f(x) - \frac{n(n-1)}{1\cdot 2}f''(x) + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1\cdot 2\cdot 3\cdot 4}f^{v}(x) - \dots = 0,$$

et

$$\frac{f(x)}{(1\cdot 2\cdot 3\dots n)^{\mu}} + n \frac{f'(x)}{[1\cdot 2\cdot 3\dots (n-1)]^{\mu}} + \frac{n(n-1)}{1\cdot 2} - 1 \frac{f''(x)}{[1\cdot 2\cdot 3\dots (n-2)]^{\mu}} + \dots + n f^{(n-4)}(x) + f^{(n)}(x) = 0$$

égale, ou surpasse d'un nombre pair, le nombre des racines réelles de l'équation f(x) = 0. De sorte que, si l'équation f(x) = 0 a toutes ses racines réelles, il en est de même des deux premières équations.

» 3° On voit encore immédiatement, toujours en vertu du théorème général, que le nombre des racines réelles de l'équation

$$f(x) + pf'(x) + qf''(x) = 0$$

égale, ou surpasse d'un nombre pair, le nombre des racines réelles de f(x) = 0, lorsque l'on a  $p^2 - 4q > 0$ .

La même conclusion s'applique à l'équation

$$f(x) + pf''(x) + qf'''(x) = 0,$$

dans le cas où l'on a  $4p^3 + 27q^2 < 0$ .

» On pourrait multiplier ces applications, en faisant intervenir divers autres polynômes de forme intéressante, tels que les polynômes de Legendre, ceux qui ont été étudiés par M. Catalan (¹), par M. d'Ocagne (²), et dont tous les facteurs linéaires sont réels; mais les quelques exemples donnés plus haut suffiront, je pense, pour montrer la fécondité du théorème qui fait l'objet principal de cette Note. »

<sup>(1)</sup> Mémoires de l'Académie de Belgique, t. XLIII.

<sup>(2)</sup> American Journal of Mathematics, vol. IX.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur deux théorèmes de Jacobi relatifs aux lignes géodésiques. Note de M. Paraf, présentée par M. Hermite.

« La ligne géodésique qui joint deux points d'une surface n'est pas nécessairement la ligne la plus courte que l'on puisse tracer entre ces deux points sur la surface, et n'est même pas toujours minima par rapport aux courbes infiniment voisines, ainsi qu'on le voit déjà dans le cas simple de la sphère.

» Dans un Mémoire inséré au tome 17 du Journal de Crelle, Jacobi donne sans démonstration une règle pour décider si une ligne géodésique jouit vraiment de la propriété du minimum entre deux de ses points. Il énonce également cette proposition, que sur toute surface à courbures opposées les lignes géodésiques sont véritablement les plus courtes. Voici comment on peut démontrer simplement les deux théorèmes.

» Étant donnée une famille de géodésiques sur une surface, on sait que l'élément linéaire de la surface peut être ramené à la forme

$$ds^2 = du^2 + G dv^2$$
.

les lignes e = const. étant les géodésiques considérées et, par suite, u = const. représentant leurs trajectoires orthogonales.

» G est une fonction de u et de v qui n'est jamais négative, car l'élément  $ds^2$  ne peut être décomposé en facteurs réels.

» L'équation d'une courbe quelconque est  $v = \varphi(u)$ , et la longueur d'un arc AB de cette courbe est

$$l = \int_{\Lambda}^{B} \sqrt{1 + G v^{2}} du,$$

v' désignant la dérivée de v,  $\frac{dv}{du}$ .

» Nous allons calculer la variation de l quand on passe d'une géodésique AB à une courbe quelconque AB infiniment voisine. Cette variation sera nécessairement du second ordre. Remplaçons  $\varrho$  par  $\varrho + \varepsilon w$ , w étant une fonction quelconque de u et  $\varepsilon$  un infiniment petit indépendant de u.

» Le radical devient, en se souvenant que v' = o pour la géodésique,

$$\sqrt{1 + \epsilon^2 W'^2 G(v + \epsilon W)} = \sqrt{1 + \epsilon^2 W'^2 G + \epsilon^3 \dots} = 1 + \frac{1}{2} \epsilon^2 W'^2 G + \dots$$
C. R., 1888, 1° Semestre. (T. CVI, N° 16.)

» Le terme principal de la variation de l est donc

$$\delta l = \frac{1}{2} \, \epsilon^2 \int_{\Lambda}^{B} \varphi e^{\prime 2} \, \mathrm{G} \, du,$$

et la géodésique AB sera un véritable minimum si ce terme est constamment positif, ce qui arrivera nécessairement si G ne s'annule en aucun point de la ligne AB. Il est d'ailleurs facile de voir ce qui se passe en un point pour lequel G s'annulerait.

- »  $\sqrt{G} dv$  est l'arc élémentaire d'une courbe u = const. C'est donc, au point u, v, la distance de deux géodésiques infiniment voisines. Cette quantité est généralement du premier ordre, mais devient d'ordre supérieur si G s'annule. Ainsi, quand G s'annule en un point M, c'est qu'en ce point passent deux géodésiques infiniment voisines du système considéré.
- » Si donc nous prenons pour les courbes v = const. toutes les géodésiques passant par le point A, nous aurons le théorème de Jacobi, qui s'énonce ainsi :
- » L'arc de géodésique AB est véritablement un minimum, si la géodésique voisine AM ne va pas couper AB entre A et B.
- » Le second théorème de Jacobi se déduit sans peine de ce qui précède. La courbure de la surface en un point a pour valeur  $-\frac{1}{\sqrt{G}}\frac{\partial^2\sqrt{G}}{\partial u^2}$ . Considérons alors une portion de surface S à courbure négative, c'est-à-dire en tous les points de laquelle on ait

$$\frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial^2 \sqrt{G}}{\partial u^2} > 0.$$

- » Soient A et B deux points de cette région, v = const. toutes les géodésiques passant par A, v = a la géodésique particulière AB. Alors G s'annule au point A et il suffit de montrer que G ne peut s'annuler en un second point à l'intérieur de S. C'est ce qui arrivera si, quelle que soit la constante a, la fonction d'une variable G(u, a) est finie, continue et uniforme à l'intérieur de S.
- » En effet, dans cette hypothèse, l'équation G(u, a) = 0 ne peut avoir que des racines d'ordre pair, puisque d'ailleurs G ne peut changer de signe. Donc  $\sqrt{G}$  est aussi finie, continue et uniforme, et s'annule en A. Supposons qu'elle puisse encore s'annuler en un second point B.

» Alors  $\sqrt{G}(u, a)$ , qui est d'abord nulle, puis positive (si l'on prend la détermination positive du radical) quand on parcourt l'arc AB, serait d'abord croissante. Sa dérivée  $\frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u}$  serait donc d'abord positive. Mais elle s'annule entre A et B, puisque  $\sqrt{G}$  s'annule en A et B. Il y aurait donc un moment où  $\frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u}$  serait décroissante et, par suite, où  $\frac{\partial^2 \sqrt{G}}{\partial u^2}$  serait négative. Donc  $\frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial^2 \sqrt{G}}{\partial u^2}$  serait négatif en des points de S, ce qui est contraire à l'hypothèse. On raisonnerait de même si l'on avait pris la détermination négative de  $\sqrt{G}$ .

» Il est donc impossible qu'une ligne géodésique partant de A aille couper AB dans l'intérieur de S. C. Q. F. D.

» Ainsi, par exemple, sur une pseudo-sphère, deux géodésiques ne se coupent jamais qu'en un point.

- » Remarquons, en terminant, que, si l'équation G(u, v) = 0 définit une fonction réelle v de u, la courbe ainsi définie sera l'enveloppe des géodésiques v = const. C'est ainsi que, sur une développable, pour laquelle on peut prendre  $ds^2 = du^2 + [u \varphi(v)]^2 dv^2$ , la courbe  $u = \varphi(v)$  est l'arête de rebroussement.
- » Si, au contraire, l'équation G(u,v)=0 ne définit pas une courbe réelle, les géodésiques v= const. n'ont pas d'enveloppe, et l'on verra facilement que l'équation  $\frac{\partial \sqrt{G}}{\partial u}=0$  représente en général le lieu du point qui, sur chaque géodésique, est le plus près de la ligne voisine. Ainsi, pour une surface gauche, on peut prendre  $G=(u-\alpha)^2+\beta^2$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant des fonctions de v, et v= const. étant les génératrices. Alors  $u-\alpha=0$  représente la ligne de striction. »
- M. Ossian Bonnet fait observer qu'il a publié, il y a plus de trente ans, dans les Comptes rendus, t. XL, p. 1311, et t. XLI, p. 32, deux Notes renfermant les résultats qui font l'objet de la Communication précédente. On trouve même, dans la première Note, plusieurs propriétés que Jacobi n'avait pas données, entre autres ce théorème assez curieux: Si dans une surface convexe la courbure totale toujours positive est supérieure à la constante  $\frac{1}{a^2}$ , toute ligne géodésique de la surface ne pourra être minima dans une étendue supérieure ou égale à  $\pi a$ .

ALGÈBRE. - Sur deux récentes Communications de M. Jensen. Note de M. E. CESARO.

« Je demande à l'Académie la permission de faire remarquer que la généralisation d'un théorème de Cauchy, exposée par M. Jensen dans la séance du 19 mars, a été précédemment donnée dans les Rendiconti des Lincei, le 5 février. On trouve d'autres généralisations dans les Rendiconti du Circolo Matematico de Palerme (1887), et dans la livraison de février des Nouvelles Annales. Dans une autre Communication, portant la date du 12 mars, M. Jensen démontre un intéressant théorème sur les séries à termes positifs. Si le produit du terme général par une fonction positive  $a_n$  admet une limite finie et déterminée, la série

$$(a_1u_1-a_2u_2)+(a_2u_2-a_3u_3)+(a_3u_3-a_4u_4)+\dots$$

est convergente, et, par suite, il en sera de même de la série à termes positifs  $u_1 + u_2 + u_3 + \dots$  si, k étant un nombre positif, on a constamment, à partir d'une certaine valeur de n,

c'est-à-dire

$$ku_{n+1} < a_n u_n - u_{n-1} u_{n+1},$$

$$a_n \frac{u_n}{u_{n+1}} - a_{n+1} > k.$$

D'ailleurs cette condition exige que la fonction positive  $a_n u_n$  finisse par décroître, et, par suite, qu'elle tende vers une limite positive ou nulle. Je remarquerai, à ce propos, que si  $a_n u_n$  admet une limite positive, et que la série  $\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} + \frac{1}{a_3} + \dots$  soit divergente, il en sera de même de la série  $u_1 + u_2 + u_3 + \dots$ ; mais le théorème énoncé par M. Jensen à la fin de sa Communication sera impuissant pour constater cette divergence. En effet, si

$$\lim a_n u_n = \lambda > 0, \qquad \lim \left( u_n \frac{u_n}{u_{n+1}} - a_{n+1} \right) = \mu,$$

on a

$$\lim a_n(a_{n-1}u_{n-1}-a_nu_n)=\lambda \mu;$$

mais, en vertu de la convergence de (1), le premier membre est nul. Donc  $\lambda \mu = 0$ ,  $\mu = 0$ , et c'est précisément dans ce cas que le théorème cité ne

permet pas de reconnaître le caractère de la série, d'autant plus que l'expression considérée ne saurait tendre à zéro par valeurs négatives. Du reste, le théorème dont il s'agit est connu depuis longtemps. Il est dû à M. Kummer. On peut lire, dans le t. IX des Annali dell' Univ. Tosc. (1867), un intéressant Mémoire de M. Dini Sur les séries à termes positifs. M. Dini démontre, entre autres choses, qu'il existe une infinité de séries convergentes et une infinité de séries divergentes, pour lesquelles l'expression considérée tend vers zéro par valeurs positives, de sorte qu'il est impossible de trouver une fonction  $a_n$ , telle que la règle de Kummer devienne décisive pour toutes les séries. »

MÉCANIQUE. — Sur une solution élémentaire du problème du gyroscope de Foucault. Note de M. E. Guvou, présentée par M. Bouquet de la Grye.

« L'étude du mouvement du gyroscope de Foucault a fait l'objet de nombreux et savants Mémoires, dont M. Gilbert a donné l'analyse complète dans une intéressante Notice intitulée: Étude historique et critique du problème de la rotation d'un corps solide (Annales de la Société scientifique de Bruxelles, 2<sup>e</sup> année; 1878). Ainsi que le fait remarquer M. Gilbert, les auteurs de ces Mémoires se sont placés à deux points de vue différents pour traiter le problème, les uns, parmi lesquels Bour (¹) et Lottner, ont supposé que l'attraction de la Terre était constante dans l'étendue occupée par le corps; les autres, parmi lesquels Quet (²), M. Resal et, plus tard, M. Gilbert, ont supposé que c'était la pesanteur apparente, c'està-dire la résultante de l'attraction de la Terre et de la force centrifuge qui était constante.

» Lorsque l'on ne se préoccupe que de prouver la rotation de la Terre par la concordance des résultats de la théorie avec ceux de l'expérience, l'une et l'autre hypothèse sont également acceptables, car les équations auxquelles elles conduisent ne diffèrent que par des termes dépendant du carré de la rotation diurne, termes assurément négligeables; mais la première hypothèse offre du moins l'avantage de conduire à une solution plus simple, puisque Bour l'obtient par des fonctions circulaires, tandis

<sup>(1)</sup> Journat de Liouville; 1863.

<sup>(2)</sup> Ibid.; 1853.

que l'autre hypothèse, plus généralement adoptée, conduit aux fonctions

elliptiques.

» L'hypothèse que l'attraction de la Terre seule est constante offre un second avantage, non moins appréciable pour un problème de cette nature, celui de conduire à la solution rigoureuse par un raisonnement

élémentaire de quelques lignes.

» Lorsque, en effet, on veut étudier le mouvement d'un corps ou d'un système de corps relativement à des axes animés d'un mouvement de translation, on peut traiter le problème comme si les axes étaient immobiles, à la condition de joindre aux forces qui sollicitent le système des forces égales et contraires à celles qui donneraient à chacun des points matériels le mouvement dont ils seraient animés si, à l'instant considéré, ces points étaient immobiles relativement aux axes. Si le système est composé de plusieurs corps solides, ces forces ont pour résultantes des forces appliquées aux centres de gravité et égales aux produits des masses des corps par l'accélération de l'origine des axes. Si enfin, comme dans le gyroscope de Foucault, les centres de gravité des différentes pièces du système coïncident entre eux et que l'on veuille rapporter le mouvement à des axes animés d'un mouvement de translation ayant pour origine le point de réunion, on pourra traiter le problème comme si ce point était immobile, sans tenir compte d'aucune force apparente.

» D'un autre côté, si les dimensions des diverses pièces du gyroscope sont assez petites pour que l'on puisse admettre que l'attraction de la Terre et même d'un astre quelconque soit constante dans son étendue, il n'y aura pas lieu non plus de tenir compte des actions de cette nature, puisque

leurs résultantes passeront également par l'origine des axes.

» Supposons donc d'abord que l'on néglige les masses des anneaux; dans ce cas, le tore est entièrement libre autour de son centre de gravité, et, relativement à des axes de direction constante dans l'espace absolu et passant par ce point, le mouvement sera le même que si l'origine était fixe et le corps affranchi de toute action extérieure, par conséquent la direction de l'axe du plan du maximum des aires sera invariable, c'est-à-dire pointée vers la même étoile, et l'axe de révolution de l'instrument décrira d'un mouvement uniforme un cône circulaire autour de cette direction. Enfin le mouvement, relativement à la Terre, sera le résultat de la superposition du mouvement diurne à ce mouvement simple; c'est la conclusion à laquelle l'analyse a conduit Bour (p. 35 du Mémoire précité).

» Si, au lieu de considérer un corps de révolution, on considérait un corps quelconque, on obtiendrait le mouvement d'inertie décrit par Poinsot combiné avec le mouvement diurne; c'est le résultat qu'aurait obtenu Bour s'il avait poussé jusqu'au bout l'analyse qu'il n'a fait qu'indiquer pour ce cas général (p. 42).

» Supposons maintenant que l'on veuille tenir compte des masses des anneaux; on remarquera alors que deux des pièces du système ne sont plus libres de se mouvoir d'une manière quelconque autour du point fixe; car, relativement à des axes de direction invariable, l'un des diamètres de l'anneau extérieur tourne d'un mouvement uniforme autour d'une parallèle à la ligne des pôles. On pourra néanmoins, d'après ce qui précède, négliger l'entraînement du point fixe de la Terre, ainsi que l'attraction, et le problème sera ramené à l'étude du mouvement que prendrait un gyroscope de Foucault affranchi de toute action extérieure et dont le bâti serait assujetti à tourner uniformément autour d'une ligne fixe passant par le centre de gravité commun des pièces mobiles de l'instrument. On est ainsi conduit à cette remarque que, si, au même instant et en des points quelconques de la Terre, on dispose de gyroscopes identiques, parallèles entre eux et animés de la même vitesse de rotation, ces instruments prendront le même mouvement relativement aux étoiles et resteront, par suite, parallèles entre eux à tout instant.

» La solution à la fois simple et générale que je viens d'exposer ne m'a pas paru avoir été signalée jusqu'ici; mais cette omission de la part des savants géomètres qui ont traité le problème, en partant de la même hypothèse, s'explique facilement par la remarque que l'objet principal de leurs Mémoires était l'exposition d'une méthode générale pour l'étude des mouvements relatifs et que le problème du gyroscope n'y est traité que comme application de la méthode.

» J'ai dit plus haut que les résultats auxquels conduit le raisonnement élémentaire qui précède concordaient avec ceux auxquels l'analyse a conduit Bour; on peut encore trouver une autre vérification dans les résultats auxquels a été conduit Quet, en partant de la deuxième hypothèse, pour le cas particulier où les trois axes de l'ellipsoïde d'inertie du corps sont égaux (¹). Dans ce cas, en effet, les deux hypothèses doivent conduire au même résultat, car les variations des forces centrifuges dans les corps sont précisément les forces centrifuges qui résulteraient d'une rotation uniforme

<sup>(1)</sup> Journal de Liouville, p. 271 et suivantes; 1853.

du corps égale à la rotation diurne autour d'une parallèle à la ligne des pôles passant par le centre de gravité, et les moments de ces forces relativement au point fixe disparaissent quand les trois axes d'inertie sont

égaux.

» Des deux intégrales obtenues par Quet, la première (¹) est conforme aux conclusions exprimées plus haut; la deuxième (²), celle qui exprime le mouvement de précession, est donnée sous la forme d'une série très compliquée; mais, si on laisse de côté les longs calculs employés par Quet pour obtenir ce développement et que l'on reprenne les équations différentielles du Mémoire (³), on arrive aisément à l'expression, sous forme finie, de l'intégrale qui représente le complément de la solution à laquelle conduit immédiatement l'application des principes élémentaires de la Mécanique rationnelle. »

PHYSIQUE. — Sur une nouvelle méthode de mesure de la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés. Note de M. E. Matmas, présentée par M. Lippmann.

« Les méthodes calorimétriques ordinairement employées sont des méthodes à température variable, ou à la température fixe de la glace fondante; pour l'objet de mes recherches, il fallait employer une méthode calorimétrique à température constante et donner différentes valeurs à cette température.

A cet effet, je compense à chaque instant le refroidissement du calorimètre à eau provenant de la vaporisation du gaz liquéfié au moyen d'une source de chaleur connue. C'est la chaleur développée par la dissolution dans l'eau du calorimètre d'un poids connu d'acide sulfurique concentré. On voit que la méthode proposée est une méthode de zéro; elle est d'ailleurs susceptible de généralisation (4).

<sup>(1)</sup> Page 273.

<sup>(2)</sup> Page 275.

<sup>(3)</sup> Page 271.

<sup>(\*)</sup> On peut évidemment prendre comme source de chaleur la dissolution dans l'eau de l'acide chlorhydrique, de l'acide azotique, ou d'un corps solide convenable, chaleur de dissolution que l'on détermine directement sur le corps employé. M. Ch. Fabre a employé, le premier, la dissolution dans l'eau de l'acide sulfurique pour introduire une quantité connue de chaleur dans un calorimètre (Annales de Chimie et de Physique, t. X, 475). Plus récemment, MM. Berthelot et Recoura s'en sont également servis pour

» C'est la première fois, je crois, qu'une semblable méthode calorimétrique à température constante est proposée et appliquée; ses avantages sont évidents lorsqu'il s'agit de la chaleur de vaporisation qui est fonction de la température, et varie très rapidement avec elle au voisinage du point critique. A la fin de l'expérience, comme à toutes les époques intermédiaires, la température du calorimètre, et par suite celle du gaz liquéfié, est la température initiale  $t^o$ ; la vaporisation s'effectue toujours à  $t^o$  et sous la pression p de la vapeur saturée.

» Soient donc

P le poids du liquide vaporisé;

Q la chaleur fournie au calorimètre, correction faite du refroidissement;  $\lambda_t$  la chaleur de vaporisation à  $t^{\circ}$ .

» On a

$$\lambda_t = \frac{Q}{P}$$

» La partie essentielle de l'appareil employé est un récipient cylindrique de cuivre, R, fermé en bas et communiquant à la partie supérieure avec un long serpentin de petit diamètre enroulé autour de lui; ce serpentin a un développement de 1<sup>m</sup> environ. L'ensemble est plongé dans un calorimètre de M. Berthelot et est doré extérieurement pour empêcher l'attaque de l'acide. Le réservoir peut résister à une pression de 100<sup>atm</sup>. Le serpentin est soudé avec un premier robinet à pointeau A, en nickel; celui-ci communique avec un second, B, et avec un manomètre sensible. De B, le gaz se rend au dehors en passant à travers un barboteur à glycérine qui permet de se rendre compte de la régularité de la vaporisation. L'isolement thermique du récipient R est réalisé au moyen d'un accord en celluloid, matière plus isolante que le bois (¹).

» Lorsque le réservoir et le calorimètre sont bien à la température du laboratoire, et que le refroidissement est très lent, on commence l'expérience en ouvrant le robinet A, le second étant fermé. Le manomètre indique la pression p de la vapeur saturée à la température t de l'expérience.

(1) Ce raccord, ainsi que les parties essentielles de l'appareil décrit ci-dessus, ont été très habilement construits, sur mes indications, par M. Ducretet.

déterminer la valeur en eau de la bombe calorimétrique (Comptes rendus, t. CIV, p. 876). Mais ces précédents intéressants ne constituent pas une méthode calorimétrique distincte, telle que la méthode de compensation exposée ci-dessus.

On ouvre alors lentement le robinet B, et l'on règle l'écoulement du gaz de façon qu'il se fasse sous une pression  $p-\varepsilon$  constante; la diminution de pression  $\varepsilon$  est aussi petite que l'on veut, et, en la faisant varier, on fait varier le débit. La détente est ainsi réduite au minimum. A la fin de l'expérience, on ferme brusquement le robinet B; la pression remonte brusquement, non à la valeur p primitive, mais à une valeur  $p-\varepsilon'$  un peu inférieure, et qui est la tension de la vapeur saturée à la température t' de l'intérieur du récipient, laquelle est un peu plus basse que la température constante du calorimètre; puis, l'appareil se réchauffant, la pression reprend sa valeur initiale p. La connaissance de  $\varepsilon'$  permet de calculer l'abaissement t-t' de la température intérieure; celui-ci n'a pas dépassé o°, 3 dans les expériences ci-dessous.

» Pendant tout le temps de la vaporisation du liquide, on fait couler goutte à goutte dans le calorimètre l'acide sulfurique contenu dans un flacon de verre taré, en ayant soin de mélanger les couches d'eau. On peut ainsi, avec quelques précautions, maintenir la température constante à 0°,05 près en plus ou en moins de la température initiale; on a d'ailleurs soin de rendre la variation de la température alternativement positive et négative pour que la température moyenne soit toujours t°.

» Lorsque la chaleur de dilution a été déterminée expérimentalement, la connaissance du poids d'acide employé permet de connaître exactement la chaleur fournie au gaz liquéfié. De la diminution de poids du récipient R, on déduit aisément le poids P du liquide vaporisé. On a donc tout ce qu'il faut pour connaître  $\lambda_t$ . En opérant à des températures différentes, on trouve la variation de la chaleur de vaporisation avec la température.

» J'ai appliqué cette méthode à l'acide sulfureux. Voici les nombres obtenus:

|              | P      | oids de liquide    |        |          |              |
|--------------|--------|--------------------|--------|----------|--------------|
| $t^{\circ}.$ |        | vaporisé.          |        | λ.       | Calculé.     |
| 5,74         |        | 30,98 <del>7</del> |        | Cal 89,3 | Cal<br>89,67 |
| 9,44         |        | 11,936             |        | 88,0     | 88,24        |
| 10,525       |        | 25,960             | 87,1)  |          |              |
| 10,50        | 100,50 | 33,798             | 87,4 } | 87,3     | 87,84        |
| 10,445       |        | 20,314             | 87,3   |          |              |

» On voit que la chaleur de vaporisation décroît lorsque la température s'élève. Il était intéressant de comparer les nombres fournis par l'expérience à ceux donnés par la formule de Clapeyron

$$\mathbf{L} = \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{E}} \left( u' - u \right) \frac{dp}{dt}.$$

» Ces nombres ont été publiés dans un travail antérieur (¹), en collaboration avec M. Cailletet; j'ai essayé de les représenter en calculant par la méthode des moindres carrés une formule à trois termes,  $\lambda = a + bt + ct^2$ , en me servant de treize chaleurs de vaporisation de o° à 60°. On représente ainsi d'une façon satisfaisante les nombres calculés par la formule

$$\lambda = 91.87 - 0.3842t - 0.000340t^2$$
.

» On voit que, de o° à  $40^{\circ}$  ou  $50^{\circ}$ , le terme en  $t^2$  est négligeable, et qu'on peut représenter la chaleur de vaporisation par la formule linéaire

$$\lambda = 91.87 - 0.3842t$$
.

» Pour t = 0, on trouve  $\lambda = 91^{\text{Cal}}$ , 87, nombre presque identique à la valeur  $91^{\text{Cal}}$ , 7 trouvée par M. J. Chappuis. Cette même formule représente aussi très bien les nombres que j'ai donnés plus haut, comme le montre la quatrième colonne du Tableau ci-dessus.

» J'ai cité les nombres précédents pour prendre date, l'application de la méthode offrant surtout de l'intérêt pour les gaz qui, comme l'éthylène, l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, ont leur point critique à la température ordinaire. Ce sont ces corps que nous nous proposons d'étudier; si l'Académie veut bien le permettre, je lui communiquerai le résultat de mes recherches à ce sujet (²). »

PHYSIQUE. — Sur une sorte de courants électriques, provoqués par les rayons ultra-violets. Note de M. A. Stoletow, présentée par M. Mascart.

« Les recherches de MM. Hertz, E. Wiedemann et Ebert, Hallwachs, ayant démontré l'influence des rayons ultra-violets sur les décharges électriques de haute tension, j'ai eu l'idée d'essayer si un pareil effet pouvait être obtenu avec de l'électricité de faible potentiel.

» Deux disques métalliques de 0<sup>m</sup>, 22 de diamètre sont placés verticalement vis-à-vis l'un de l'autre devant une lanterne à arc voltaïque alimentée par une dynamo (12 ampères, 70 volts). Le disque tourné vers la lampe est un réseau en fil de métal, l'autre disque est plein; les deux forment une

<sup>(1)</sup> CAILLETET et MATHIAS, Comptes rendus, t. CIV, p. 1563, et Journal de Physique, 2º série, t. VI, p. 414.
(2) Ce travail a été fait au laboratoire d'enseignement physique, à la Sorbonne.

sorte de condensateur, dont une armature peut être éclairée sur sa face intérieure à travers les mailles de l'autre.

» Je prends une pile quelconque et j'en joins le pôle négatif au disque plein et le pôle positif au réseau. Un galvanomètre astatique de sir W. Thomson est introduit dans ce circuit interrompu par une couche d'air.

» Aussitôt qu'on allume l'arc, le galvanomètre dévie et reste dévié : une sorte de courant traverse le circuit. Tout écran opaque, toute sorte de verre, placés entre l'arc et le réseau, font disparaître la déviation; une plaque de quartz ne l'affaiblit que peu. La déviation reste assez constante tant que la lampe fonctionne bien; toute irrégularité de l'arc se fait sentir instantanément par des changements du courant.

» Si l'on intervertit les pôles de la pile, on n'a qu'une déviation très petite : il paraît que l'éclairement de l'armature positive n'est pas efficace.

» Évidemment, c'est l'action des radiations ultra-violettes qui provoque ici l'écoulement de l'électricité négative, tout comme dans les expériences citées : la couche d'air éclairée acquiert une sorte de conductibilité unipolaire.

» J'ai répété ces expériences avec des piles de 1 à 100 éléments. Pour 2 daniells, la distance des disques étant de 2<sup>mm</sup> à 3<sup>mm</sup>, la déviation est de 30 à 50 divisions de l'échelle, 1 division correspondant à 9<sup>amp</sup>. 10<sup>-11</sup>. Avec 100 éléments zinc | eau | cuivre, on aperçoit les traces d'un courant, même avec les disques séparés de 0<sup>m</sup>, 10.

» Le nettoyage du disque plein renforce l'effet. L'intensité de l'arc exerce une grande influence. Pour étudier les lois que suit le phénomène, il faut tâcher de maintenir l'arc bien constant et faire les comparaisons aussi vite que possible.

» En observant ces précautions, j'arrive aux conclusions suivantes :

» 1. Si l'on diminue la surface éclairée (en couvrant  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{2}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$  du réseau par un écran), le courant diminue proportionnellement.

» 2. Quand on varie la distance l des disques, le courant varie aussi; mais il n'est pas inversement proportionnel à l et semble plutôt suivre la loi  $i = \frac{E}{a+bl}$ .

» 3. Quand on augmente la force électromotrice E qui charge les disques, le courant croît toujours; tant que E reste petite (jusqu'à 2 daniells), il lui est proportionnel, puis il croît de plus en plus lentement. La résistance apparente de la couche d'air paraît donc croître avec la force électromotrice.

» Si les deux disques sont en métaux dissérents, il faut tenir compte de leur dissérence électrique en évaluant la force électromotrice E. La proportionnalité de *i* à la force électromotrice *extérieure* est alors masquée par ladite dissérence. Si la force électromotrice *totale* rend le disque plein positif, on n'a aucun effet.

» Cela m'a donné l'idée que l'on pourrait obtenir un courant dans mon circuit même sans pile, pourvu que le réseau soit en métal plus positif que celui du disque plein. En effet, avec un disque troué en zinc comme réseau et un disque plein en cuivre argenté, j'ai obtenu un courant. On a ici une sorte de pile où l'air éclairé tient lieu de liquide et qui fonctionne tant que dure l'éclairement, le courant étant maintenu aux frais de l'énergie rayonnante. Quand on rapproche les deux disques jusqu'au contact, le courant croît jusqu'à une certaine limite, puis il passe par le zéro et change de signe (effet thermo-électrique).

» En comparant le courant dans le condensateur zinc-argent à celui qu'y provoque 1 daniell, j'ai pu évaluer la différence Zn | Ag de o<sup>volt</sup>, 97 à 1 volt, 06. On a donc ici une méthode *galvanométrique* pour comparer les différences électriques des métaux, qui semble fournir des résultats d'accord avec ceux des méthodes ordinaires.

» Il sera intéressant d'étendre cette recherche sur des gaz différents et en variant la pression. La méthode ébauchée permet d'étudier les effets électriques des radiations sous des conditions plus simples et plus susceptibles de mesures que cela n'a lieu dans les expériences des auteurs cités plus haut (¹).

» On renforce énormément l'effet de l'arc voltaïque en y introduisant certains métaux; parmi ceux que j'ai essayés, l'aluminium est le plus efficace; viennent ensuite le zinc et le plomb. Ce sont, je crois, les métaux dont le spectre ultra-violet est le plus riche; il est à remarquer que ce sont aussi les métaux les plus positifs dans la série de Volta.

» Je viens de faire quelques expériences d'après une autre méthode. Ayant chargé mon condensateur à réseau par une pile, je le laisse isolé

<sup>(</sup>¹) Cette Note avait été rédigée quand j'ai pris connaissance d'un travail tout récent de M. Arrhenius (Wied. Ann., n° 4; 1888), qui obtient des résultats analogues, en opérant tantôt avec de l'air phosphorescent qui fait partie d'un tube à décharges électriques, tantôt avec de l'air raréfié qui est éclairé du dehors. La méthode de M. Arrhenius n'est pas assez sensible pour les pressions excédant 20mm, et elle ne fait pas ressortir la différence de rôle qui existe entre les deux électrodes du circuit à air.

sous l'action des rayons pendant un temps donné, et je mesure ensuite le courant de décharge. Pour augmenter la charge et ralentir la perte due aux rayons, une capacité grande et connue (condensateur étalon à mica) est jointe au condensateur éclairé. De cette manière, on peut calculer la résistance de la couche d'air; les résultats sont d'accord avec ceux obtenus par la première méthode. Si les disques sont en métaux différents, l'effet des rayons tend à égaliser leurs potentiels, et, en réunissant les deux armatures par le galvanomètre, après un temps suffisant, on obtient un courant de charge qui correspond à la différence électrique des métaux. »

ÉLECTRICITÉ. — Sur la variation de la conductibilité calorifique du mercure avec la température. Note de M. Alphonse Berger, présentée par M. Lippmann.

« Dans une précédente Communication (¹) j'ai eu l'honneur de faire connaître à l'Académie les résultats de mes recherches sur la mesure de la conductibilité calorifique moyenne du mercure entre 0° et 100°.

» Dans les conditions où je m'étais placé, je mesurais le flux de chaleur qui traversait une colonne conductrice sans déperdition latérale, et qui pouvait, par conséquent, être considérée comme une portion d'un *mur* indéfini. Dans cette colonne, la distribution des températures était sensiblement une fonction linéaire.

» Je me suis proposé de voir si le coefficient k trouvé variait quand on fait croître la température de la face supérieure. Pour cela, j'ai étudié suivant quelle loi variait la distribution des températures dans la colonne à mesure que croissait la température la plus haute.

» J'ai repris pour cela la disposition que j'avais déjà employée, d'un cylindre de garde formé d'une masse mercurielle considérable, rensermée dans un vase cylindrique de fer; ce vase était doublé intérieurement de carton, mauvais conducteur de chaleur, pour éviter ainsi une trop grande altération des surfaces isothermes par suite de la plus grande conductibilité du fer.

» Dans ces conditions, la face inférieure étant maintenue à 0° par de la glace fondante, je chauffais la partie supérieure d'abord par de l'alcool du commerce bouillant à 84°, puis avec de la vapeur d'eau, puis avec un cou-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 25 juillet 1887.

rant de vapeur d'alcool amylique pur bouillant à 133°. Si nous prenons deux intervalles de température entre trois points A, B, C de la colonne, et si nous désignons par  $\Delta t$  et  $\Delta t'$  les différences de températures correspondantes, le quotient  $\frac{\Delta t}{\Delta t'}$  restera constant si K est indépendant de la température; il variera au contraire si ce coefficient est fonction de la température. C'est une façon d'observer qualitativement le phénomène.

- » Le phénomène, moins sensible au-dessous de 100°, devient très net quand on prend les deux valeurs de  $\frac{\Delta t}{\Delta t'}$  en chauffant d'abord à 100°, puis à 133°.
- » Reste à mesurer la variation du coefficient k. Pour cela, supposons comme première approximation que le coefficient k soit fonction linéaire de la température

 $k = \varphi(t) = k_0(1 + \alpha t).$ 

Nous prendrons pour  $k_0$  la valeur trouvée pour le coefficient moyen. L'équation d'équilibre, lorsque le régime permanent est établi, deviendra alors

$$(1) \qquad k_0 \left(1 + \alpha t\right) \frac{dt}{dz} = c,$$

équation différentielle facile à intégrer, les variables étant séparées : nous en tirons

$$k_0 t + k_0 \frac{\alpha}{2} t^2 + k' = cz + c'.$$

On détermine k'=c'=0 par la condition que, pour z=0, t=0; si l désigne la longueur de la colonne, et T la température supérieure, nous en tirons

$$c = \frac{1}{l}k_0 T \left(1 + \frac{\alpha}{2}T\right).$$

Nous pourrons done, dans l'équation

(2) 
$$k_0 t + k_0 \frac{\alpha}{2} t^2 = \frac{k_0}{l} T \left( \mathbf{I} + \frac{\alpha}{2} T \right) z,$$

porter les données de l'expérience et en déduire les valeurs de  $\alpha$ ; de plus, connaissant les valeurs de  $\alpha$ , nous pourrons, en les reportant dans (1), tirer  $\frac{dt}{dz}$ , c'est-à-dire construire la tangente à la courbe au point consi-

déré, ce qui nous donnera le moyen de construire cette courbe exactement.

» Voici quelques nombres correspondant à diverses expériences : chaque nombre est la moyenne de cinq expériences, la température supérieure T étant toujours de 133°, la température inférieure étant o°.

|    |         |         | t                  |                    |            |
|----|---------|---------|--------------------|--------------------|------------|
| l  | en (A). | en (C). | en (B)<br>observé. | en (B)<br>calculé. | α.         |
| 15 | 35      | 105,8   | 69,9               | 70                 | — 0,0013ó2 |
| 16 | 32,6    | 97,8    | 65                 | 65,1               | - 0,00127  |
| 20 | 26      | 77,2    | 51<br>, ,          | 51,2               | -0,00126   |
| 23 | 21,2    | 64      | 42,4               | 42,4               | 0,00124    |

» La valeur moyenne de a est donc

$$\alpha = -0,001267$$

avec une approximation de \(\frac{1}{26}\) au moins.

» On voit d'abord que k est négatif; donc la conductibilité calorifique du mercure va en décroissant à mesure que la température s'élève. Quant au coefficient k de conductibilité, sa variation peut être exprimée par la relation

$$k = k_0(1 - 0.001267t).$$

- » Cette approximation suffit pour les limites de température entre lesquelles on a étudié la variation, c'est-à-dire entre o° et 133°. Dans ces conditions, la courbe qui représente la distribution des températures le long de la colonne conductrice est une parabole du second degré, comme le montre l'équation (2).
- » Si nous comparons cette variation de la conductibilité calorifique du mercure, 0,001267, avec la variation de la conductibilité électrique qui est très voisine de 0,001, tout en lui restant toujours inférieure, nous voyons que les deux nombres, tout en différant dans une proportion assez notable, sont néanmoins du même ordre de grandeur, voisin du millième.
- » Pour effectuer toutes ces déterminations, j'ai mesuré les températures aux trois points A, B, C, à l'aide de trois fils de fer qui, en contact avec le mercure par leur section extrême, constituaient avec lui des couples thermo-électriques dont les forces électromotrices étaient mesurées par la

méthode de Poggendorff. Les distances verticales des fils étaient déterminées par une lecture au cathétomètre, grâce à une fenêtre munie d'une glace parallèle, pratiquée dans la paroi du cylindre de fer. Les hauteurs des colonnes de mercure étaient appréciées par le contact électrique avec une pointe de fer dont on connaissait la distance à la base du cylindre (¹) ».

ÉLECTRICITÉ. — Régulateur de lumière électrique fondé sur la dilatation thermique des fils conducteurs. Note de M. Charles Pollak, présentée par M. Lippmann.

« Dans cet appareil, le mouvement qu'il est nécessaire de commuiquer aux charbons pour fournir l'arc électrique et pour le maintenir est obtenu par la dilatation thermique des fils rhéophores.

» A cet effet, le courant est amené à chacun des charbons par un fil de laiton tendu rectilignement et suffisamment mince (omm, 45 de diamètre) pour s'échauffer sensiblement par le passage du courant. Le fil est maintenu tendu par l'action d'un ressort. Ce ressort est constitué par un gros fil, également en laiton, lequel est enroulé en hélice de telle façon qu'il forme à la fin ressort tenseur, levier amplificateur et porte-charbon. Le second charbon est disposé comme le premier; l'appareil est construit symétriquement. Cela posé, les charbons étant primitivement en contact, dès qu'on ferme le circuit, les fils rectilignes s'allongent thermiquement et les charbons s'écartent. L'arc se forme; la résistance qu'il introduit dans le circuit limite l'échauffement des fils rectilignes et, par suite, leur allongement; l'arc demeure dès lors constant. Au fur et à mesure que l'usure des charbons se produit, l'accroissement de résistance qui en résulte a pour conséquence une diminution de l'allongement thermique et, par suite, un rapprochement correspondant des charbons.

» L'appareil ainsi construit règle l'arc électrique pendant trois heures de suite. Le rallumage y est automatique; le fonctionnement en est régulier et satisfaisant. Mais il faut ajouter que, conformément à la théorie, l'intensité électrique et lumineuse va en croissant lentement pendant la durée du fonctionnement.

<sup>(1)</sup> Ce travail a été effectué au laboratoire de Recherches physiques, à la Sorbonne.

» Un pareil régulateur semble pouvoir rendre des services, en raison de son extrême simplicité: point de mécanisme ni d'électro-aimants; il suffit, pour le constituer, d'une planchette de bois et de quatre fils de laiton. »

# CHIMIE MINÉRALE. — Contribution à l'étude des fontes. Note de M. F. Osmond, présentée par M. Troost.

« Si l'on soumet les fontes de l'industrie à un chauffage ou à un refroidissement régulier, entre 500° et leur point de fusion, et qu'on suive, à l'aide du couple thermo-électrique (fils de platine pur fondu et de platine rhodié) de M. H. Le Châtelier, la marche de la température en fonction du

temps, on constate une série de perturbations intéressantes.

» Ces perturbations, à part celles qui sont communes aux fontes et aux aciers et que j'ai étudiées antérieurement (¹), semblent généralement dues à la fusion (ou à la solidification) de composés définis ou d'alliages du fer ou du manganèse avec le carbone, le silicium et le phosphore. Mais la définition précise de chaque point singulier exige de nouvelles recherches, et je demanderai à l'Académie la permission de ne lui présenter aujourd'hui que des résultats presque bruts d'expérience.

» Fonte grise d'hématite, très pure. – Le chauffage et le refroidissement

présentent quatre points singuliers :

» 1° Fusion vers 1240°;

» 2º Ralentissement, beaucoup plus accentué au chauffage qu'au refroidissement, avec maximum vers 1135º en moyenne;

» 3° Station prolongée, avec ou sans rebroussement (également constatée par M. H. Le Châtelier sur d'autres échantillons de fontes grises), vers 1100°;

- » 4º Ralentissement progressif pendant le chauffage, avec maximum vers 785°, et station correspondante à 708° pendant le refroidissement. (Phénomène commun aux aciers et déjà connu.)
- » Fonte grise de moulage (silicium, pour 100: 2,13; phosphore: 0,16; manganèse: 2,12). Résultats tout à fait analogues à ceux fournis par l'échantillon précédent. J'ai constaté que l'apparition du graphite coïncide avec la troisième perturbation.
- » Fonte truitée phosphoreuse (type des fontes de la Moselle). Cinq points singuliers :
  - » 1º Fusion, non déterminée à cause de l'attaque des fils du couple ;

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 26 octobre et 6 décembre 1886, 4 avril 1887.

- » 2º Ralentissement, avec maximum vers 1070º pendant le refroidissement, et ne se retrouvant pas isolé pendant le chauffage;
- » 3° Station prolongée, vers 1025° pendant le refroidissement, vers 1045° pendant le chauffage;
- » 4º Station [prolongée vers 900°, caractéristique des fontes phosphoreuses. Cette station correspond manifestement à la liquation, découverte par M. Lencauchez, d'un phosphure de fer ou, tout au moins, d'un alliage très riche en phosphore;
- » 5º Ralentissement progressif pendant le chauffage, avec maximum vers 800°, et station correspondante à 698° pendant le refroidissement (Phénomène commun aux
- aciers).
- » Ferro-silicium. Solidification vers 1130°. La fusion paraît se produire régulièrement à une température notablement inférieure, ce qui permet de supposer l'existence de deux phénomènes superposés. Aucune autre perturbation notable.
  - » Silico-spiegel, Cinq points singuliers:
  - » 1º Fusion vers 1210°;
  - » 2º Ralentissement, particulier au chauffage, vers 1110º;
- » 3º Station vers 1040°, pendant le chauffage; ces deux perturbations se confondent en une seule station vers 1050° pendant le refroidissement;
  - » 4° Ralentissement, avec maximum vers 1000°;
  - » 5º Ralentissement peu accentué, avec maximum vers 950°.
  - » Ferro-manganèse à 20 pour 100. Deux points singuliers:
  - » 1º Fusion vers 1085°;
  - » 2º Station prolongée vers 1050º.
  - » Ferro-manganèse à 50 pour 100. Trois points singuliers :
  - » 1º Fusion vers 1145°;
  - » 2º Station vers 1100°;
  - » 3º Ralentissement, avec maximum vers 1030°.
  - » Ferro-manganèse à 80 pour 100. Quatre points singuliers:
  - » 1º Fusion vers 1210°;
- » 2° Ralentissement, très irrégulier d'allures, assez rapproché du point de fusion (formation de graphite?);
  - » 3º Très faible ralentissement, avec maximum vers 1090°;
  - » 4º Ralentissement, avec maximum vers 985°.
- » La plupart des points singuliers dont j'ai indiqué l'existence n'ont pas une position rigoureusement fixe. Ils se déplacent notamment par suite de l'action d'une atmosphère un peu oxydante sur la composition des

fontes; mais l'allure générale des courbes reste la même pendant plusieurs essais successifs (+).

» Les résultats obtenus, comparés à ceux qu'ont fournis les investigations microscopiques de M. Sorby et d'autres savants, montrent que les fontes du commerce sont des mélanges extrêmement complexes de composés ou d'alliages différents. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur un carbonate sodico-potassique. Note de MM. L. HUGOUNENQ et J. MOREL, présentée par M. Friedel.

« Nous avons obtenu un carbonate sodico-potassique en abandonnant à l'airlibre, à la température de 12°-15°, une solution de carbonate de soude renfermant du carbonate de potasse, en présence d'un grand excès d'iodure de potassium, mèlé de phosphate et de chlorure de sodium. Un échantillon d'eau mère prélevé pendant la cristallisation a donné les nombres suivants:

|                        | Par litre. |
|------------------------|------------|
| Iodure de potassium    | 495,86     |
| Carbonate de potassium | 10,34      |
| Carbonate de sodium    | -177,30    |
| Phosphate disodique    | 42,00      |
| Chlorure de sodium     | 58,30      |

» De ces eaux mères se déposent de gros prismes parfaitement transparents, dont les arêtes atteignent jusqu'à o<sup>m</sup>,04 de longueur, dont le poids est de plusieurs grammes. Ces cristaux sont légèrement efflorescents à l'air; ils commencent à fondre vers 40°, et sont solubles dans leur poids d'eau : soumis à l'analyse, ils ont donné les nombres suivants :

| $H^2O$          | 48,10 |
|-----------------|-------|
| CO <sup>2</sup> | 19,39 |
| Na              |       |
| K               | 9,60  |

» La formule CO<sup>3</sup> K<sup>2</sup> Na<sup>3</sup>, 12 H<sup>2</sup> O exigerait:

| $H^2O$          |      |
|-----------------|------|
| CO <sup>2</sup> |      |
| Na              |      |
| K               | 8,78 |

<sup>(1)</sup> Ce travail a été fait au laboratoire d'enseignement et de recherches de M. Troost, à la Sorbonne.

» L'analyse du sel que nous avons étudié le rapprocherait donc d'un carbonate double de soude et de potasse, dans lequel le carbonate  $CO^3Na^2$ ,  $6H^2O$  serait uni au carbonate double  $CO^3KNa$ ,  $6H^2O$ . L'examen cristallographique autoriserait encore ce rapprochement. Ces cristaux appartiennent en effet au système clinorhombique et présentent très nettement le type octaédral; leur forme dominante est  $me^4$ ; cependant quelques échantillons offrent des troncatures, probablement  $a^4$  et  $o^4$  sur les sommets correspondants, ainsi que la face  $b^4$ .

» La mesure des angles a présenté quelques difficultés à cause de la rapidité avec laquelle ces cristaux s'effleurissent à la surface; voici quelques résultats:

| Angles.                 | Trouvés. | Calculés.                             |
|-------------------------|----------|---------------------------------------|
| * m : m                 | 107.32   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| $e^1:e^1\ldots$         | 102.19   | . >>>                                 |
| * $m:e^1$ (en arrière). | 102.22   | . · · · »                             |
| $m:e^{1}$ (en avant)    | 120.31   | 121.12                                |

» On en déduit, pour le rapport des axes,

$$a:b:c=0,7104:1,0000:0,7800,$$

avec une inclinaison

$$\omega = 75^{\circ}35'$$
.

» Le corps que nous venons d'étudier est-il chimiquement défini? Doiton le considérer au contraire comme un mélange de sels isomorphes? Cette dernière opinion est la plus probable, car nous n'avons pu reproduire ce sel qu'en nous plaçant exactement dans les conditions où il avait pris naissance. Si l'on essaye de le faire recristalliser, on recueille des cristaux dont la composition diffère sensiblement de la composition des cristaux générateurs. C'est ainsi que l'analyse d'un produit obtenu par évaporation d'une solution concentrée, a donné

» Ces nombres sont voisins de ceux qu'exigerait le sel découvert par Margueritte : CO<sup>3</sup>K<sup>2</sup>, 6H<sup>2</sup>O + 2 (CO<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>, 6H<sup>2</sup>O).

» En résumé, les carbonates de soude et de potasse peuvent cristalliser ensemble en donnant des mélanges isomorphes qu'on ne peut guère repré-

senter par des formules, car une simple cristallisation suffit pour y faire varier dans de notables proportions la teneur en sodium et en potassium.

» Le corps que nous avons étudié paraît se rapprocher d'un carbonate sodico-potassique en  $\rm CO^3K^2, 6H^2O + 3(\rm CO^3Na^2, 6H^2O)$ : Margueritte avait déjà décrit un sel qui semble voisin du composé

$$CO^{3}K^{2}, 6H^{2}O + (CO^{3}Na^{2}, 6H^{2}O);$$

enfin Marignac a découvert la combinaison

$$CO^3K^2$$
,  $6H^2O + CO^3Na^2$ ,  $6H^2O$ .

Mais il existe entre les termes définis par ces formules des corps intermédiaires n'ayant ni stabilité, ni fixité de composition, les carbonates de soude et de potasse, comme ceux de chaux et de magnésie, donnant lieu à toute une série de mélanges isomorphiques. »

THERMOCHIMIE. — Chaleur de combustion de la houille du nord de la France [bassin de Charleroi] ('). Note de M. Scheurer-Kestner, présentée par M. Friedel.

### Bassin de Charleroi.

- 1. Houille maigre de Bascoup I.
- 2. Houille maigre de Sart-les-Moulins I.
- 3. Braisette non layée de Gilly-lès-Charleroi et Viviers réunis.
- 4. Houille mi-grasse de Monceau-Fontaine-Martinez. Fosse Monceau.
- 5. Houille maigre de Bascoup II.
- 6. Houille maigre de Sart-les-Moulins II.

Il n'y a pas, au point de vue de leur chaleur de combustion, de différences bien grandes entre ces six houilles, 204<sup>cal</sup> seulement entre les deux qualités extrêmes (1 et 6), et cependant, par leur composition, elles varient considérablement.

|                  | 1.    | . 2.  | 3.    | 4.    | 5.    | 6.    |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Carbone fixe     | 84,42 | 84,13 | 86,71 | 82,71 | 82,79 | 85,74 |
| Carbone volatil, | 7,66  | 3,01  | 3,75  | 0,57  | 2,11  | 7,97  |
| Carbone total    | 92,08 | 87,14 | 90,46 | 83,28 | 84,90 | 93,71 |

<sup>(1)</sup> Voir la première Partie, Comptes rendus, séance du 9 avril 1888.

» Les différences les plus remarquables sont celles qui caractérisent les houilles de Gilly et de Sart-les-Moulins II (n° 3 et 6). La première renferme 5 pour 100 d'oxygène, avec une chaleur de combustion de 8553, tandis que la seconde, qui ne renferme que 1½ pour 100 d'oxygène, ne donne que 8435<sup>cal</sup>. La houille de Monceau (4), qui donne, cependant, un coke agglutiné, ne renferme que 0,57 pour 100 de carbone volatil, tandis que la houille maigre de Sart-les-Moulins (n° 6) en renferme 7,97 pour 100 et donne un coke pulvérulent.

» Il n'est possible de tirer aucune conclusion de la comparaison des résultats des expériences avec ceux du calcul; tantôt ces dernières restent au-dessous de l'expérience, tantôt ils les dépassent, sans que ces différences puissent être attribuées à des causes connues ou même seulement soupçonnées. » THERMOCHIMIE. — Thermochimie des composés diazoiques. Note de M. Léo Vignon, présentée par M. Berthelot.

- « On sait que tous les composés organiques renfermant un groupement AzH² lié à un noyau benzinique sont capables de se transformer, sous l'influence convenablement réglée de l'acide nitreux, en composés diazoïques. Indépendamment des réactions chimiques auxquelles ils peuvent donner naissance, les composés diazoïques à l'état de dissolution sont dignes de remarque à un double point de vue. En opérant dans des conditions exactement déterminées, ils prennent naissance en quantité théorique; en outre, ils sont très instables, et ne peuvent exister que dans des limites de température extrêmement restreintes.
- » Ces deux particularités, en apparence contradictoires, m'ont fait penser que l'étude thermochimique de la formation de quelques composés diazoïques, à l'état de dissolution, pourrait présenter un intérêt spécial.
- » Mes déterminations ont porté d'abord sur la formation des chlorures de diazobenzol, de diazobenzol de diazobenzol.
  - » Si l'on prépare deux solutions A et B:
- » A. L'une de 93gr (1<sup>mol</sup>) d'aniline et de 365gr (10<sup>mol</sup>) d'acide chlorhydrique dissous dans un volume d'eau suffisant pour former 5<sup>lit</sup>;
- » B. L'autre de 69<sup>gr</sup> (1<sup>mol</sup>) de nitrite de sodium dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour former 5<sup>lit</sup> de dissolution, et qu'on mélange des volumes égaux de ces deux liqueurs, il se forme exactement 1<sup>mol</sup> de chlorure de diazobenzol. Aucune trace d'acide nitreux ne se dégage, la liqueur reste parfaitement limpide et, après réaction, elle ne renferme plus ni aniline ni acide nitreux. En outre, si l'on a effectué le mélange des deux liqueurs au-dessous de 10°, le chlorure de diazobenzol ne commence à se décomposer et à dégager de l'azote que cinq minutes après sa formation complète, attestée par l'arrêt du thermomètre.
- » L'orthotoluidine et la paratoluidine pures, dans les mêmes conditions, se transforment intégralement en chlorure de diazoorthotoluol et en chlorure de diazoparatoluol.
- » Chlorure de diazobenzol. On a réalisé dans le calorimètre de M. Berthelot la réaction suivante

pour former

a dégagé

Chlorure de diazobenzol + eau ..... 10

» L'aniline employée était incolore, elle passait tout entière à la distillation au voisinage de 182°, dans un intervalle d'un demi-degré. Sa densité à 0 était 1,035. Le nitrite de sodium était chimiquement pur. Le dosage de l'acide nitreux, effectué au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium, a donné 99,8 pour 100 de AzO²Na.

» Le mélange d'eau, d'acide chlorhydrique et d'aniline étant placé dans le calorimètre, on y ajoutait, par un tube plongeant au fond du liquide, la solution de nitrite de sodium. La réaction est presque instantanée; au bout d'une minute, le maximum thermométrique est atteint.

» Plusieurs expériences concordantes ont donné, pour la chaleur dégagée par la formation de 1<sup>mol</sup> de chlorure de diazobenzol,

$$+31^{\text{Cal}},4.$$

» Chlorure de diazoorthotoluol. — On a substitué l'orthotoluidine à l'aniline dans l'expérience précédente, toutes les autres conditions étant identiques. L'orthotoluidine employée était pure. La densité, le point d'ébullition montraient qu'elle était exempte d'aniline. On n'a pas trouvé de proportion appréciable de paratoluidine au moyen d'une solution éthérée d'acide oxalique, suivant la méthode de M. Rosenstiehl.

» Le mélange à volumes égaux des deux solutions

| Orthotoluidine + eau + acide chlorhydrique  Nitrite de sodium + eau | 5 <sup>lit</sup> |
|---|------------------|
| e pour la formation de 1 <sup>mol</sup> de                          |                  |
| Chlorure de diazoorthotoluol + eau                                  | Iolit            |
| . 22Cal C   |                  |

 $+33^{\text{Cal}}, 6.$ 

» Chlorure de diazoparatoluol. — On a employé de la paratoluidine blanche, fondant exactement à 45°.

» Pour la formation de 1<sup>mol</sup> de chlorure de diazoparatoluol, on a obtenu, dans les conditions des expériences précédentes,

$$+33^{Cal}, 1.$$

» La mesure des quantités de chaleur dégagées dans ces réactions permet de calculer la chaleur de formation à partir des éléments des trois composés diazoïques dissous correspondant à l'aniline, l'ortho et la paratoluidine. Il suffit de connaître les éléments thermochimiques entrant dans

l'équation de formation de ces composés.

» Or, on connaît la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique, du chlorure de sodium, de l'eau. Celle du nitrite de sodium se calcule en partant de la chaleur de formation de l'acide nitreux dissous, établie par M. Berthelot dans son beau Travail sur la formation thermique des oxydes de l'azote.

» Si l'on admet que la saturation de l'acide nitreux par la soude dégage la même quantité de chaleur que par la baryte, on trouve que la chaleur de formation du nitrite de sodium dissous à partir des éléments est égale à

- » Les chaleurs de formation des chlorhydrates d'aniline, d'orthotoluidine et de paratoluidine se trouvant à la veille d'être déterminées dans le laboratoire de M. Berthelot, j'ai laissé subsister dans mes calculs ces éléments comme inconnus.
- » En appliquant ces données au calcul des chaleurs de formation des composés diazoïques dissous que nous avons examinés, on aura, d'après l'équation

$$C^{6}H^{5}$$
,  $AzH^{2} + AzO^{2}Na + 10HCl + Aq$   
=  $C^{6}H^{5}$ ,  $Az^{2}Cl + NaCl + 2H^{2}O + 8HCl + Aq$ :

## Premier cycle.

| $(1^{\text{mol}}) + \text{eau} = 0$<br>+ eau = 0<br>$+ \text{O}^2 + 0$<br>$+ \text{O}^2 + 0$<br>$+ \text{O}^2 + 0$ | e formation de l'amine : amine - acide chlorhydrique (10 <sup>mol</sup> ) = 5 <sup>lit</sup> | A<br>82,7<br>78,6                       | B<br>82, <sub>7</sub><br>78,6                                       | e. Paratoluidine.  C 82,7 78,6 |
|--|--|---|---|--------------------------------|
| Gnateur de   | égagée dans les réactions  | 31,4                                    |   | 33,1                           |
|  | Somme  | A+192,7                                 | B+194,9   | C + 194, 4                     |
| (1)  | $N + O^2 + H$  | • | $ \begin{array}{r} -4,2+34,5\\ +112,1\\ +9,3\\ +151,7 \end{array} $ |                                |

82,7

## Second cycle.

| Chaleur de formation du chlorure dia-  | Aniline. | Orthotoluidine. | Paratoluidine. |
|--|----------|-----------------|----------------|
| zoïque dissous   | x.       | $x_1$           | $x_2$          |
| Na + Clétendu  | 96,2     | 96, 2           | 96,2           |
| 8 HCl dissous, étendu avec l'eau qui ren-<br>ferme NaCl, d'après une mesure directe. | ` ,      | ν.              |                |
| 2(H <sup>2</sup> +O) liquide   | 138      | 2,5<br>138      | 2,5<br>138     |
|  |          |                 |                |
| d'où l'on tire   | + 230,7  | $x_1 + 236,7$   | $x_2 + 250,7$  |

$$x = A + 192, 7 - 236, 7 = A - 44$$
 chlorure de diazobenzol,  
 $x_4 = B + 194, 9 - 236, 7 = B - 41, 8$  » orthotoluol,  
 $x_2 = C + 194, 4 - 236, 7 = C - 42, 3$  » paratoluol.

» Sans assigner à x,  $x_1$ ,  $x_2$  des valeurs absolues, on peut néanmoins conclure de ces formules que les chaleurs de formation de ces trois composés diazoïques sont négatives. L'énorme dégagement de chaleur produit par la réaction qui leur a donné naissance est dû à la formation de l'eau et à celle du chlorure de sodium, les composés diazoïques en ayant au contraire absorbé. Ainsi s'explique l'instabilité de ces corps et la nécessité de refroidir très fortement, par l'addition directe de glace, les solutions moyennement concentrées des corps aromatiques amidés qu'on veut transformer en corps diazoïques, sous l'action de l'acide nitreux. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la volatilité dans les composés carbonés polyoxygénés. Note de M. Louis Henry, présentée par M. Friedel.

« Quelle est l'étendue du rayon de l'action volatilisante, dont nous avons parlé dans notre précédente Note, et que doit-on entendre par ces mots « même région d'un hydrocarbure » ?

» D'une manière générale, on peut dire que ce rayon est fort restreint.

Les quatre propositions suivantes en donnent la mesure :

» 3° Cette influence volatilisante s'exerce à son maximum, alors que les deux atomes d'oxygène, dont la présence en est l'origine, sont dans le plus étroit voisinage, c'est-à-dire fixés sur le même atome de carbone.

» Un seul composé de ce genre est à signaler : c'est le gaz carbo-

nique CO2.

» 4° Cette influence s'exerce puissamment encore, quoique moins énergiquement, alors que les deux atomes d'oxygène sont fixés sur des atomes de carbone distincts, mais voisins et immédiatement soudés l'un à l'autre, comme dans le système – CO – CO –.

» 5° Elle s'exerce encore, mais plus faiblement, alors que les deux atomes d'oxygène sont fixés sur des atomes de carbone distincts, médiatement unis, c'est-à-dire séparés seulement par un seul atome de carbone auquel ils sont attachés, comme dans le système – CO – CH² – CO –.

» Les chiffres suivants démontrent cette décroissance successive de l'influence volatilisante, résultat de la présence de deux atomes d'oxygène dans la molécule, à mesure qu'ils s'écartent davantage dans celle-ci.

- » ÉTAGE C<sup>4</sup>. Système C<sup>O</sup>O· Transformation du méthane CH<sup>4</sup>(p. m.: 16; éb.: 164°) en gaz carbonique CO<sup>2</sup> (p. m.: 44; éb.: 80°). Une augmentation de 175 pour 100 dans le poids moléculaire correspond seulement à une augmentation de 77,06 pour 100 dans le point d'ébullition absolu.
- » ÉTAGE C<sup>4</sup>. Système CO CO . Transformation du butane normal en diacétyle CH<sup>3</sup> CO CO CH<sup>3</sup>.
- » Une augmentation pour 100 de 48,27 dans le poids moléculaire correspond à une augmentation pour 100 de 31,75 dans le point d'ébullition absolu; suivant la proportion constatée à l'étage C', dans le système CO<sup>2</sup>, ce ne devrait être que 21,25 pour 100.
- » ÉTAGE C<sup>5</sup>. Système CO–CH<sup>2</sup>–CO. Transformation du pentane normal en acétylacétone CH<sup>3</sup>–CO–CH<sup>2</sup>–CH<sup>3</sup>.
- » Une augmentation pour 100 de 38,88 dans le poids moléculaire correspond à une augmentation de 32,25 pour 100 dans le point d'ébullition absolu; ce ne devrait être, suivant la proportion constatée à l'étage C<sup>4</sup>, dans le système CO<sup>2</sup>, que 17,12 pour 100, que 25,27 suivant celle constatée à l'étage C<sup>4</sup>, dans le système -CO-CH<sup>2</sup>-CO-.
- » 6° Toute influence volatilisante cesse alors que les deux atomes d'oxygène sont fixés sur deux atomes de carbone distincts, unis par l'intermédiaire de deux autres atomes de carbone, comme dans le système -CO-CH<sup>2</sup>-CH<sup>2</sup>-CO-.
  - » Ce fait se vérifie à l'étage C<sup>o</sup>:

|  | Ebull | ition. |
|--|-------|--------|
| Hexane normal: CH3-CH2-CH2-CH2-CH2-CH3-CH3-CH3-CH3-CH3-CH3-CH3-CH3-CH3-CH3 | 68°   | \ ~    |
|  |       |        |
| Acétonylacétone: CH3-CO-CH2-CH2-CO-CH3                                     | 187   | 600    |

» La seconde substitution oxygénée (transformation de C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O en C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>2</sup>) correspond à une augmentation pour 100 : dans le poids moléculaire, de 14; dans le point d'ébullition absolu, de 15; suivant la proportion constatée lors de la première substitution (transformation de C<sup>6</sup>H<sup>11</sup> en C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O), ce devrait être 14,82. Il y a donc concordance.

» On peut encore remarquer que l'acétone méthylpropylique

et l'hexane normal ont le même poids moléculaire, 86. Or la transformation de l'acétone en acétylacétone CH³-CO-CH²-CO-CH³ n'est accompagnée que d'une élévation de 36° dans le point d'ébullition, soit 9,62 pour 100 dans le point d'ébullition absolu. A l'étage C<sup>6</sup>, la même substitution dans l'hydrocarbure intact élève le point d'ébullition de 59°, soit de 17,30 pour 100.

» Il est intéressant de mettre en regard les dérivés nitriliques et acétoniques correspondants :

|                               | Ebullition. |                        | Ebullition. |
|-------------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| CN-CN gaz                     |             | CH3-CO-CO-CH3          |             |
| CN-CH <sup>2</sup> -CN solide |             | $CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3$ |             |
| Différence                    | 246         | Différence:            | + 49        |

- » On voit par là que l'action volatilisante qui résulte du voisinage de l'azote est plus énergique que celle qui résulte du voisinage de l'oxygène, et que l'intercalation d'un seul atome de carbone l'affaiblit beaucoup plus considérablement.
- » Dans une prochaine Communication, je m'occuperai de la volatilité dans les composés polyhydroxylés et leurs dérivés éthérés. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la cyanaldéhyde. Note de M. P. CHAUTARD, présentée par M. Friedel.

« L'aldéhyde cyanée n'a pas encore été préparée à l'état de pureté. M. Glinsky (¹) a décrit sous ce nom le produit de la réaction du cyanure de potassium sur l'aldéhyde monochlorée. La cyanaldéhyde se forme en effet dans ces conditions, mais il est à peu près impossible de la séparer des corps qui l'accompagnent; aussi les propriétés observées par M. Glinsky

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Société chimique, 1870, t. XV, p. 73.

se rapportent-elles non pas à l'aldéhyde cyanée, mais à un mélange de ce corps avec l'aldéhyde chlorée. J'ai obtenu l'aldéhyde cyanée à l'état de pureté, par double décomposition entre l'iodaldéhyde et le cyanure d'argent, dans les proportions indiquées par la formule

$$CH^2I - COH + AgCAz = CAz - CH^2 - CHO + AgI.$$

- » Presque tous les cyanures métalliques réagissent sur l'aldéhyde iodée à la température ordinaire; avec le cyanure de potassium notamment, la réaction est d'une violence extrême si le produit iodé n'est pas en dissolution étendue, mais son emploi ne m'a donné que de mauvais résultats.
- » Préparation. On introduit, dans un ballon de 2<sup>lit</sup>, 170<sup>gr</sup> d'iodaldéhyde en dissolution dans le double de son poids d'alcool environ, et 134<sup>gr</sup> de cyanure d'argent sec et pulvérisé.
- » Le mélange s'échauffe légèrement; on le chauffe au bain-marie, à l'ébullition, dans un appareil à reflux, pendant dix heures; puis on distille le contenu du ballon jusqu'à siccité et l'on soumet le liquide distillé à la distillation fractionnée dans un appareil de Le Bel et Henninger à quinze boules.
- » Après quatre ou cinq fractionnements, le dernier sur le chlorure de calcium, on recueille la portion du liquide qui passe à 71°-72°; c'est de l'aldéhyde cyanée pure.
  - » L'analyse du liquide ainsi préparé a fourni les résultats suivants :

|    | Trouvé. |       |       |         |  |
|----|---------|-------|-------|---------|--|
|    | I.      | II.   | III.  | ··· IV. | pour C <sup>3</sup> H <sup>3</sup> Az O. |
| C  | 51,62   | 52,03 | » ·   | , »     | 52,17                                    |
| H  | 5,11    | 4,82  | >>    | ))      | 4,34                                     |
| Az | . ))    | ))    | 19,88 | 20,41   | 20,28                                    |
| 0  | ». ·    | . »   | ))    | . ))    | 23,21                                    |

- » La densité de vapeur, prise par la méthode de Dumas, a été trouvée de 2,33; la théorie exige 2,38.
- » Propriétés et réactions. La cyanaldéhyde, aldéhyde monocyanée, ou hydrure de cyanacétyle, CAz-CH²-CHO, isomérique avec le cyanure d'acétyle, est un liquide incolore, limpide, assez réfringent, miscible avec l'eau qui ne l'altère pas, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acétone. Son odeur rappelle celle de l'éther acétique, avec un arrière-goût très prononcé.
- » Il est très volatil et inflammable, il brùle avec une flamme éclairante mais non fuligineuse. Il bout à  $71^{\circ}$ , 5, sous la pression normale. Densité à  $15^{\circ} = 0.881$ . Il ne se solidifie pas à  $-20^{\circ}$ .

- » La cyanaldéhyde forme avec le bisulfite de soude une combinaison cristallisée.
  - » Elle réduit à chaud la liqueur de Fehling.

» La potasse, la soude et l'ammoniaque la décomposent à haute température, en donnant naissance à des produits résineux.

» L'acide chlorhydrique donne également naissance à des résines, à moins que l'on n'opère dans un mélange réfrigérant; dans ce cas, il se forme quelques cristaux, que je n'ai pu avoir en quantité suffisante pour les analyser. L'acide nitrique, à l'ébullition, transforme la cyanaldéhyde en acide cyanacétique.

» Action de l'aniline. — L'aniline réagit à une température élevée sur la cyanaldéhyde. On chauffe le mélange des deux corps, qui doit toujours contenir un grand excès d'aniline, en tubes scellés, à 300° pendant seize heures.

» A l'ouverture, il y a peu ou pas de pression; le liquide est séparé en deux couches; l'inférieure est formée par l'eau qui a pris naissance dans la réaction, on la rejette. La couche supérieure est soumise à la distillation pour chasser l'excès d'aniline; le résidu se prend en masse par le refroidissement. Cette masse cristalline est purifiée par des cristallisations et des compressions répétées, et l'on obtient enfin de grands cristaux incolores de plus d'un centimètre. C'est l'éthylidène-diphényl-diamine cyanée (CAz-CH²-CH)(C<sup>6</sup>H³)²Az²H², formée par l'union de deux molécules d'aniline et d'une molécule de cyanaldéhyde avec élimination d'une molécule d'eau. Cette base fond exactement à 113°.

» Sulfocyanaldéhyde. — On prépare ce corps en chauffant au bain-marie de l'iodaldéhyde en dissolution alcoolique et du sulfocyanure d'argent.

» On filtre sur un tampon d'amiante, pour séparer l'iodure d'argent formé, et l'on soumet le liquide filtré à la distillation pour chasser l'alcool; la sulfocyanaldéhyde, qui n'est pas volatile, reste dans le ballon.

» La sulfocyanaldéhyde CAzS-CH<sup>2</sup>-CHO, isomérique avec le sulfocyanure d'acétyle, se distingue de ce dernier corps par sa stabilité en présence de l'eau; c'est un liquide épais, très dense, d'une odeur fétide, et qui ne peut être distillé sans décomposition.

» L'acide nitrique le transforme en acide sulfocyanacétique, fusible vers 128°. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Action des acides et des anhydrides sur les terpilénols.

Note de M. J. LAFONT, présentée par M. Friedel.

« Les terpilénols ou hydrates de terpilène C<sup>20</sup>H<sup>46</sup>H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> ont été signalés depuis longtemps par plusieurs observateurs; mais ils n'ont été préparés à l'état de pureté, c'est-à-dire à l'état cristallisé, que dans ces dernières années.

» C'est sur ces hydrates purs que j'ai fait agir l'acide formique et l'acide acétique cristallisables, en mettant en présence des poids des deux corps proportionnels à leurs équivalents.

» Les expériences ont porté sur deux terpilénols d'origine différente : l'un provenait de la saponification de l'acétate de caoutchine, l'autre du

terpinol de List.

» A la température ambiante, l'acide formique est éthérifié et, après deux mois de contact, la proportion d'acide combiné est un peu inférieure au cinquième de l'acide mis en réaction. En outre, la limite d'éthérification paraît atteinte après ce temps de contact; il semble qu'il se produise, en prolongeant l'expérience plus longtemps, une action inverse.

» Si l'on opère à 100°, ou bien en mettant en présence, à froid, poids égaux de terpilénol et d'acide formique, le phénomène est tout différent : l'hydrate est séparé en ses éléments, eau, d'une part; de l'autre, terpilène,

qui se transforme partiellement en polymères.

» L'acide acétique, à la température ordinaire, est aussi éthérifié, mais très lentement; après quatre mois et demi de contact, la proportion d'acide combiné n'égale pas encore le cinquantième de l'acide mis en réaction. L'action devient plus manifeste et plus rapide, si l'on opère à 100° et à 150°. En maintenant cette dernière température pendant quarante-huit heures, l'éthérification porte environ sur le vingtième de l'acide employé, ce qui correspond à une formation d'acétate en faible proportion.

» J'ai, au contraire, obtenu très facilement la transformation totale des terpilénols en acétates C<sup>20</sup>H<sup>16</sup>C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup> à l'aide de l'anhydride acétique. Il suffit de chauffer en tube scellé, à 100° pendant vingt-quatre heures, 1<sup>éq</sup> de terpilénol et un peu plus de 1<sup>éq</sup> d'anhydride. Ces acétates régénèrent les terpilénols primitifs, lorsqu'on les saponifie avec la potasse alcoolique à 100°.

- » Les résultats obtenus avec les deux terpilénols sont identiques, que l'on considère soit l'action de l'acide formique, soit l'action de l'acide acétique.
- » Le terpilénol du terpinol, traité par l'acide chromique en solution aqueuse, n'a donné ni aldéhyde, ni acétone. Dans cette expérience, j'ai isolé de l'acide acétique, que j'ai caractérisé par sa transformation en acétate de baryte; l'oxydation a par conséquent provoqué la destruction de la molécule de l'hydrate C<sup>20</sup> H<sup>18</sup> O<sup>2</sup>. En outre, dans cette action, une partie du terpilénol s'est transformée par hydratation en terpine.
- » Les terpilénols peuvent donc être transformés en éthers, soit par l'anhydride acétique, soit par les acides formique et acétique; mais, dans ce dernier cas, l'éthérification est lente, surtout avec l'acide acétique; en outre, l'oxydation de ces hydrates par l'acide chromique détruit leur molécule, c'est-à-dire qu'ils possèdent plusieurs caractères des alcools tertiaires : aussi mes expériences m'engagent à les classer dans ce groupe de composés. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèses au moyen des éthers cyanacétiques. — III. Éthers, benzol, orthotoluol et paratoluolcyanacétiques. Note de M. Alb. HALLER, présentée par M. Berthelot.

- « Les éthers cyanacétiques se comportant à l'égard de l'alcoolate de sodium comme les éthers malonique et acétylacétique, il était intéressant de rechercher s'ils sont également susceptibles de fournir des dérivés azoïques quand on traite leurs produits sodés par les chlorures de diazobenzol et de diazotoluol.
- » Les essais entrepris dans ce sens ont démontré que ces éthers sodés soumis au traitement indiqué fournissent en effet de véritables composés azoïques qui ne paraissent pas cependant avoir la même constitution que ceux qui dérivent des éthers malonique et acétylacétique.
  - » La réaction se passe dans le sens indiqué par l'équation

$$C^6\,\mathrm{H}^5.\,Az^2\,\mathrm{Cl} + \mathrm{CH}\,\mathrm{Na} \Big\langle {}^{\mathrm{CAz}}_{\mathrm{CO}^2\,\mathrm{C}^2\,\mathrm{H}^5} = \mathrm{Na}\,\mathrm{Cl} + \mathrm{C}^6\,\mathrm{H}^8\mathrm{Az}^2.\,\mathrm{CH} \Big\langle {}^{\mathrm{CAz}}_{\mathrm{CO}^2\,\mathrm{C}^2\,\mathrm{H}^5}.$$

- » Pour obtenir ces corps, on opère de la façon suivante :
- » On prépare : 1° une solution aqueuse d'azotite de sodium renfermant exactement une molécule de ce sel par litre ; 2° une solution aqueuse de

chlorhydrate d'aniline contenant une molécule de la base plus 3HCl par litre; 3° des liqueurs demi-normales, de chlorhydrate de para- et d'orthotoluidine, c'est-à-dire des solutions renfermant, par 2<sup>lit</sup>, 1<sup>mol</sup> d'amine

plus 3<sup>mol</sup> d'acide chlorhydrique.

» A 100° de la solution de chlorhydrate d'aniline, ou à 200° de celles des toluidines, étendues de glace et d'eau, on ajoute peu à peu, et en maintenant toujours la température à 0°, 100° de la solution d'azotite de sodium. Le chlorure diazoïque ainsi préparé est ensuite additionné de la solution de l'éther cyanosodé obtenue en traitant 11,3 de cyanacétate d'éthyle étendu de 50gr d'alcool absolu par 2,3 de sodium dissous dans 50gr du même alcool. Dans le cas où l'on veut préparer les éthers méthylés, on prendra 9gr, 9 de cyanacétate de méthyle dissous dans 30gr d'alcool méthylique qu'on traitera par 2,3 de sodium dans 50gr du même alcool.

» L'addition de ces composés sodés au chlorure diazoïque provoque la formation d'un corps jaunâtre qui se précipite et qu'on redissout dans la potasse. La solution d'un jaune plus ou moins foncé est filtrée, puis sursaturée par de l'acide sulfurique qui déplace le composé azoïque. On recueille celui-ci sur filtre et on le lave avec de l'eau distillée. Après lavage et dessiccation, on le dissout dans l'alcool bouillant, on décolore au charbon animal et l'on fait cristalliser.

» Dans ces préparations on peut substituer aux alcools sodés des solutions de soude dans de l'alcool à  $95^\circ$ , renfermant la quantité d'alcali équi-

valente à celle du métal employé plus haut.

» Les corps ainsi obtenus se présentent généralement sous la forme de fines aiguilles d'un jaune clair, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'éther et les alcalis caustiques. Les carbonates alcalins les dissolvent également à chaud, mais les solutions se troublent par le refroidissement et laissent déposer des cristaux.

» On a obtenu ainsi:

» L'azobenzolcyanacétate de méthyle : C<sup>8</sup>H<sup>5</sup>.Az<sup>2</sup>.CH CO<sup>2</sup>CH<sup>3</sup>.— Fines aiguilles jaunes fondant à 86°,5 (corr.) et possédant les propriétés générales signalées plus haut.

» L'azobenzolcyanacétate d'éthyle : C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.Az<sup>2</sup>.CH CO<sup>2</sup>C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>. — Ce corps ressemble au précédent. Les cristaux fondent à 124,9 (corr.).

\* L'azotoluolcyanacétate de méthyle (ortho): C<sup>6</sup>H<sup>4</sup> CAz . 1.2. -

Aiguilles soyeuses fondant à 167,2 (corr.)

» L'azoparatoluolcyanacétate de méthyle :  $C^6H^4$   $Az^2$  .  $CH^3$   $Az^2$  .  $CH^3$   $CO^2CH^3$ Même aspect que son isomère. Les aiguilles fondent à 133,5 (corr.).

» L'azoorthotoluolcyanacétate d'éthyle :  $C^6H^4$   $Az^2$  .  $CH^3$  CAZ  $CHCO^5$  22

guilles jaunes et soyeuses fondant à 125,8 (corr.).

» L'azoparatoluolcyanacétate d'éthyle :  $C^6H^4$   $Az^2$  .  $CH^3$   $CHCO^5$  22  $CHCO^5$  22

aspect et mêmes propriétés que le dérivé ortho. Il fond à 74,4.

» Ainsi qu'il a été dit plus haut, ces composés sont solubles dans les alcalis caustiques et même dans les carbonates alcalins. Ils paraissent donc pouvoir fournir des combinaisons métalliques sur lesquelles nous nous proposons de revenir.

» Cette propriété permet de leur assigner la formule de constitution  $R.Az^2.CH < {}^{CAz}_{CO^2R}$ , que nous avons adoptée, formule qui en fait des composés azoïques, et non celle  $R.AzH.Az.C < {}^{CAz}_{CO^2R}$ , que, par analogie avec

posés azoïques, et non celle R.AzH.Az. C CO²R, que, par analogie avec les dérivés obtenus dans les mêmes conditions avec les éthers malonique et acétylacétique, on serait tenté de leur donner. Cette formule en ferait des hydrazides; mais on sait que les hydrazides malonique et acétylacétique sont insolubles dans les alcalis, ce qui n'est pas le cas avec nos éthers, et que c'est précisément cette propriété qui a fait que M. Victor Meyer (¹) les considère comme telles, et non plus comme des composés azoïques, ainsi qu'il le faisait primitivement.

» La solubilité de nos éthers azoïques, dans le carbonate de soude, montre, en outre, que l'introduction du groupe Az² dans CH² des éthers cyanés, imprime à ces molécules une fonction acide plus accentuée que celle qu'ils possédaient. MM. Japp et Klingemann (²), M. V. Meyer (³) ont observé des faits analogues; ce dernier, avec les dérivés azoïques des nitroéthanes, et les premiers avec la benzolazoacétone. En effet, tandis que les nitroéthanes sont difficilement solubles dans les alcalis, leurs com-

<sup>(1)</sup> Berichte der deutsch. Chem. Gesellschs., p. 12; 1888.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 3192; 1887.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 11; 1888.

posés azoïques C<sup>n</sup>.H<sup>2n+1</sup>CH Az<sup>O<sup>2</sup></sup>
Az<sup>O<sup>8</sup></sup>
Az<sup>O<sup>8</sup></sup>
s'y dissolvent avec la plus grande facilité. Quant à la benzolazoacétone, traitée par de l'alcoolate de soude elle fournit un dérivé sodé CH<sup>3</sup>.CO.CNa = Az.AzH.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup> qui, en présence de CH<sup>3</sup>I, a donné le produit méthylé.

» Nous continuons l'étude de ces composés et nous nous proposons de

préparer un certain nombre de dérivés de substitution. »

CHIMIE AGRICOLE. — Recherches sur la fixation de l'azote par le sol et les végétaux (1). Note de MM. Arm. Gautier et R. Drouin, présentée par M. Friedel.

- « Dans notre précédente Communication, nous avons donné le Tableau général des poids d'azote fixé sous ses différents états: total, ammoniacal et organique, dans les sols nus ou ensemencés, privés ou non de fer et de matière organique. Avant d'en déduire les conclusions générales, il nous reste à exposer, relativement au mécanisme de cette fixation, quelques considérations tirées de ces dosages.
- » A. Azote des sols non ensemencés (Expériences I à VII). Dans ces sept expériences, il y a eu disparition d'azote ammoniacal. Dans les expériences V, VI et VII on pourrait supposer que cet azote s'est uni à l'état organique à l'acide ulmique dont le sol était pourvu; mais il ne saurait en être ainsi dans les expériences I à IV où le sol était exempt de toute matière organique. Dans ces quatre expériences, dans lesquelles l'azote initial était tout entier à l'état ammoniacal, l'azote total ayant finalement diminué et l'azote ammoniacal diminué dans une proportion plus forte encore, il faut qu'une partie de l'azote se soit échappée du sol à l'état d'ammoniaque. Une autre y a persisté à l'état de sels ammoniacaux. Quant au surplus (en moyenne ogr, o 14 par kilogramme de terre, ou 1gr, 750 par mètre carré), il est passé à l'état d'azote organique.
- » Ce fait, de prime abord surprenant, car il s'agit de sols primitivement exempts de matière organique et organisée, trouve son interprétation dans l'intervention des cryptogames de la classe des *protistes*. Nous avons, en effet, reconnu que la surface de nos terres artificielles revêtait ordinairement une très légère teinte verte. L'étude microscopique nous a révélé que

<sup>(1)</sup> Voir même Volume, p. 754, 863, 944 et 1098.

cette coloration était due à des algues unicellulaires de 4  $\mu$  à 8  $\mu$  de diamètre, se reproduisant par segmentation. Ce sont ces cryptogames polymorphes qui constituent l'enduit verdâtre des sols humides, des pierres, des troncs d'arbres, etc. (*Pleurococcus vulgaris, Protococcus viridis*, etc.).

» Ces algues, en proportion très discrète, dans nos expériences, grâce à l'abri sous lequel nous nous étions placés, n'en ont pas moins joué un rôle très remarquable. En effet, dans les expériences I et II, où les sols et les autres conditions étaient identiques, la quantité d'azote ammoniacal transformé en azote organique a été près de quatre fois plus grande dans le cas I, où les algues étaient assez abondantes, que dans le cas II où elles étaient à peine sensibles. Il faut donc que l'azote qui tendait sans cesse à s'échapper de ces sols ait été fixé grâce à l'intervention de ce léger voile d'algues superficielles.

» Sans doute, on pourrait dire que ces protistes ont aussi pu agir en fixant à l'état organique l'azote libre de l'atmosphère, mais cette hypothèse n'est pas nécessaire puisqu'il est impossible de ne pas admettre que ces algues n'aient emprunté une grande proportion de l'azote de leurs matériaux organiques à cette ammoniaque que nous venons de montrer tendre à s'exhaler sans cesse du sol et qui baigne pour ainsi dire leurs cellules. Cette transformation de l'azote des composés ammoniacaux en azote albuminoïde dans les cellules des végétaux inférieurs et des ferments a du reste été démontrée directement, et la quantité que le sol mettait, dans nos expériences, à la disposition de ces algues était plus que suffisante, puisqu'un excès s'est perdu dans l'atmosphère. D'autre part, nous pouvons affirmer que dans nos essais l'intervention de ces protistes n'a pas joué, au point de vue de l'accumulation de l'azote, un rôle prépondérant. En effet, dans l'expérience V (sol pourvu de matière organique), où la végétation cryptogamique n'est pas sensiblement intervenue, il y a eu gain notable d'azote, tandis que dans les expériences I, III et IV (sols privés de matières organiques) cette végétation, qui était assez abondante, n'est parvenue, ainsi qu'il résulte de nos dosages, qu'à atténuer légèrement, grâce à la formation de composés organiques azotés, la perte de l'azote ammoniacal existant au début. Il nous semble donc que, dans tous ces cas, les algues monocellulaires ont agi moins comme agents d'acquisition de l'azote libre que comme agents de transformation en composés organiques de l'azote ammoniacal du sol. Grâce à ce phénomène d'absorption de l'ammoniaque, le sol reprend sans cesse toute son énergie assimilatrice pour l'azote. En pleine campagne, où les algues vertes sont universellement répandues,

leur rôle est plus actif encore, mais jamais prépondérant. En somme, au point de vue de l'accumulation de l'azote, le rôle majeur a été joué, dans nos expériences, par la matière organique et il demeure démontré qu'elle en enrichit le sol en l'absence des ferments nitriques, aussi bien qu'en l'absence presque complète des algues monocellulaires.

- B. Azote des sols non ensemencés. Ici encore, l'analyse révèle dans le sol une diminution constante de l'azote ammoniacal préexistant, et une augmentation de l'azote organique. L'intervention de la germination et du végétal ne trouble donc en rien l'ordre des transformations de l'azote tel qu'il avait été observé dans le sol nu. Mais il faut remarquer que la présence du végétal a doublé la quantité d'azote total fixé au cours de l'expérience (sol et récolte). Le végétal agit donc d'une façon manifeste dans cette fixation de l'azote, sans doute, à la fois, par ses organes aériens et souterrains qui l'absorbent pour le transformer incessamment en produits organiques, aussi bien que par les réactions qui interviennent entre les sécrétions acides de ses radicelles et les éléments d'un sol convenablement aéré.
- » Pour ne point trop allonger ces Communications, nous tirerons ailleurs les conséquences intéressantes que comportent nos dosages relativement aux quantités d'azote contenues dans les récoltes faites sur nos sols ensemencés.
  - » Nous renvoyons nos conclusions générales à une dernière Note. »
- CHIMIE BIOLOGIQUE. Sur la fonction biologique des éthers cholestériques nommés lanoline. Note de M. OSCAR LIEBREICH, présentée par M. Berthelot.
- « En 1860, M. Berthelot, dans sa Chimie organique basée sur la synthèse, écrivait, à propos de la synthèse des éthers cholestériques, qu'il ne lui paraissait pas impossible que quelques-uns de ces éthers se trouvassent, soit à l'état normal, soit à l'état pathologique, dans l'organisme.
- » Huit ans plus tard, Hartmann et Schultze ont trouvé dans la graisse extraite de la laine les substances devinées par M. Berthelot, ainsi que divers acides gras qui se trouvaient non seulement en combinaison avec la cholestérine, mais aussi avec l'isocholestérine.
- » Quoiqu'on se soit beaucoup occupé de ces éthers, on n'avait pas pensé à les étudier au point de vue biologique; je me suis demandé si ces éthers existaient seulement dans la laine des moutons ou s'ils étaient plus répandus. Me livrant alors à une série de recherches pour les découvrir, je

les ai extraits de beaucoup de substances kératinisées et de substances qui en dépendent : des poils, de l'enduit sébacé des nouveau-nés, de l'écaille, de la baleine, des cornes des bovidés, du bec de la corneille, des plumes des oies, des poules, des pigeons, du pigeon-paon, des piquants du porcépic et du hérisson, du sabot du cheval, etc.

» Depuis l'époque de la publication intitulée: Reliqua librorum Frederici II Imperatoris, de arte venandi cum avibus, cum Manfredi regis additionibus, l'opinion que les oiseaux portent avec leur bec toute la graisse qui imbibe leurs plumes, des glandes uropygiènes sur ces dernières, est devenue courante. Je ne veux pas combattre d'une façon absolue cette opinion, mais je veux cependant faire remarquer que les oiseaux qui sont dépourvus de ces glandes, tels que le pigeon voyageur, possèdent néanmoins de la graisse dans leurs plumes et que cette graisse se trouve dans la substance kératinisée.

» La démonstration, que l'origine de cette graisse est bien dans la substance kératinisée, se voit d'une façon fort nette dans le sabot du cheval, où il n'existe pas de glandes sébacées, ainsi que dans la peau de l'aï paresseux (*Brandypus cuculliger*) qui, d'après les recherches de Leydig, est dépourvue aussi de glandes sébacées.

» Il est probable que cette substance se forme uniquement dans les tissus kératinisés; car, d'après les recherches de J. Munck, si on l'introduit en émulsion dans le tube digestif, elle le traverse sans s'altérer.

» D'après mes recherches, il me semble qu'on peut conclure que, chez tous les animaux, le revêtement cutané exposé au contact de l'atmosphère est imbibé par cet éther cholestérique ou isocholestérique, que j'ai nommé lanoline anhydre, de lana oleum. La lanoline jouerait donc chez les animaux le même rôle que la cire à la surface des plantes.

» Comme cette graisse imbibe le revêtement externe, on est conduit à penser qu'elle possède d'autres qualités que les graisses glycériniques, en cherchant quelles sont ses propriétés chimiques; on voit que cette substance se laisse difficilement décomposer par les alcalis caustiques, et, de plus, comme Gottstein l'a trouvé dans mon laboratoire, elle ne se laisse pas non plus décomposer par les micro-organismes, et protège contre leur invasion le lait et la gélatine nutritive qu'elle recouvre, ce que ne font pas l'axonge et les autres graisses glycériniques.

» Cet éther cholestérique, la *lanoline anhydre*, possède la remarquable propriété d'absorber plus que son poids d'eau; enfin, mêlée avec une solution alcaline, elle forme un lait.

» Comme la lanoline se trouve à l'état normal dans la peau, de plus, comme elle s'imbibe facilement, ce qui était à prévoir, comme elle vient des tissus kératinisés, j'ai pensé qu'elle pourrait être utile lorsqu'elle manque et que son absence peut être la cause des affections venant des micro-organismes: aussi l'ai-je proposée comme excipient. »

ZOOLOGIE. — Sur la répartition du tissu musculaire strié chez divers Invertébrés.

Note de M. H. Fol, adressée par M. de Lacaze-Duthiers.

- « On admet que le véritable muscle strié se contracte par secousses, le muscle lisse, d'une manière plus lente et plus durable. Chez les Vertébrés, ces deux tissus sont, en effet, répartis dans les divers systèmes d'organes en raison de cette différence physiologique, sauf certaines exceptions. Mais, chez les Invertébrés, cette règle ne s'applique pas à tous les embranchements.
- » Elle est vraie pour les Cœlentérés, où le tissu strié ne se rencontre que chez les formes nageantes, et cela seulement dans les muscles contracteurs de l'ombrelle et parfois des tentacules. Elle est encore exacte pour les Tuniciers, dont les espèces nageantes, Appendiculaires, Salpes, Doliolum, n'ont que des muscles striés, tandis que les formes fixées ou sociales, Ascidies simples et composées, Pyrosomes, n'ont que des muscles lisses. Toutefois, la paroi du cœur est striée chez les uns comme chez les autres, et les Têtards des Ascidies ont les muscles de la peau striés tout comme leurs homologues de la queue des Appendiculaires ou des larves de Doliolum.
- » La règle s'applique déjà moins bien aux Vers; car ces animaux sont, pour la plupart, dépourvus de striation, quoique parfois très agiles. Les Chétognathes présentent une striation des muscles locomoteurs, et il en est de même de certains Annélides, tels que Nephthys scolopendroïdes (C. Émery) et probablement toute une série de Polychètes (Rohde). C'est à tort que M. R. Blanchard a affirmé dans une Note récente que les Annélides n'ont que des muscles lisses.
- » Mais les exceptions les plus frappantes à la règle admise sont présentées par les embranchements des Arthropodes et des Mollusques. Chez les Arthropodes on n'a pas à ma connaissance rencontré jusqu'à présent une seule fibre musculaire lisse, pas même dans les organes digestifs ou reproducteurs de ces animaux; et pourtant leur intestin présente des con-

tractions péristaltiques et non pas des secousses. En revanche, les organes les plus mobiles des Mollusques, les bras, le siphon, le cœur des Céphalopodes, les nageoires des Ptéropodes et des Hétéropodes ne renferment pas une seule fibre striée véritable.

- » J'ai eu l'honneur d'exposer ces faits à l'Académie, dans une Note récente, et d'indiquer en même temps l'enroulement spiral des fibrilles comme la cause probable de l'erreur de mes devanciers. Toutefois, dans cette Note, j'ai commis une erreur à mon tour, en avançant que le tissu strié véritable ne se rencontrait chez aucun Mollusque. On le trouve dans une portion du muscle adducteur de Pecten, aiusi que M. Raphaël Blanchard l'a fait observer avec raison. Cette striation est même si facile à voir qu'on la retrouve par toutes les méthodes. Si elle m'avait précédemment échappé, ce ne peut être par suite d'une préparation défectueuse, mais bien plutôt par l'effet de quelque méprise dans l'étiquetage des parcelles de muscles mises en macération.
- » La description de M. R. Blanchard renferme, à côté de ce fait exact, plusieurs erreurs. J'ai à peine besoin de dire que le muscle de Pecten ne se compose pas de « fibrilles nucléées se rendant d'une valve à l'autre ». Les noyaux appartiennent aux fibres et celles-ci se composent à leur tour d'un très grand nombre de fibrilles plus ou moins agglutinées en un faisceau rubané. Les fibres paraissent être unicellulaires et s'étendre d'une valve à l'autre, mais les fibrilles sont trop difficiles à dissocier pour qu'il soit possible de rien affirmer quant à leur longueur. La striure n'est nullement comparable à celle de l'Hydrophile, car les disques anisotropes ne sont pas accompagnés de disques accessoires. Ils sont très longs, interrompus au milieu par la bande claire de Hensen et ne sont séparés des disques terminaux ou cloisons que par de minces couches de substance isotrope.

» Chez Lima j'ai revu la striure à chevrons vue par Wagener et puis afiirmer qu'elle est réelle et que son obliquité ne provient ni d'un enroulement de fibrilles ni d'une faute dans la préparation.

» L'existence de ces exceptions n'affecte en rien l'exactitude des autres faits énoncés dans ma dernière Note; mais elles sont de nature à nous rendre très circonspects dans les généralisations. Aussi me suis-je astreint à revoir tous les Mollusques et tous les organes précédemment cités, examinant non plus un spécimen pris au hasard, mais de nombreuses parties du tissu musculaire de chaque organe. Je suis arrivé aux mêmes résultats que précédemment.

» L'antithèse entre la structure musculaire des Arthropodes et des Mollusques (malgré l'exception de *Pecten* et de *Lima*) persiste et nous autorise à penser que cette structure est influencée non seulement par la fonction physiologique de l'organe, mais aussi par la position des animaux dans le système de classification.

ZOOLOGIE. — Sur les Nephromyces, genre nouveau de Champignons parasites du rein des Molgulidées. Note de M. A. Giard.

« Dans un beau travail sur le Cyclostoma elegans, M. Garna ult (1) a signalé récemment l'existence chez ce Mollusque d'un organe fermé (glande à concrétions de Claparède) qui contient à la fois des produits uriques et des bacilles symbiotes. J'ai observé depuis bien des années des phénomènes de symbiose de même nature dans l'organe rénal entièrement clos des Ascidies de la famille des Molgulidées. Mais chez ces animaux les Champignons symbiotes appartiennent à un groupe beaucoup plus élevé que les Schizomycètes. Les anciens auteurs ont décrit et incomplètement figuré dans le rein des Molgules des corps étrangers qu'ils ont appelés filaments confervoïdes, corps grégariniformes, etc., et qu'ils supposaient appartenir à des êtres divers (2). En réalité, ces productions doivent être rapportées à des Champignons de la tribu des Siphomycètes (Sorokine) et de la famille des Chytridinées. Les parasites des diverses espèces de Molgulidées appartiennent à des espèces différentes; mais dans une même espèce d'Ascidie on ne trouve en général qu'une seule espèce de parasite à des stades très variés d'évolution. Je donne à ces Champignons le nom générique de Nephromyces. Le genre le plus voisin me paraît être le genre Catenaria Sorokine, dont l'espèce type, Catenaria anguillulæ, est parasite des Nématodes. Toutefois, dans les *Nephromyces*, les sporanges sont toujours terminaux.

» J'ai particulièrement étudié deux espèces de Nephromyces ayant pour hôtes deux Molgulidées très communes à Wimereux : 1° le Nephromyces Molgularum, parasite de Molgula socialis Alder; 2° le Nephromyces Sorokini, parasite de Lithonephrya eugyranda de L.-D.

» Le Nephromyces Molgularum forme autour des concrétions isolées qui

<sup>(1)</sup> GARNAULT, Recherches anatomiques et histologiques sur le Cyclostoma elegans, p. 49-60; 1887.

<sup>(2)</sup> DE LACAZE-DUTHIERS, Archives de Zoologie exp. et gén., t. III, Pl. XI; 1874.

remplissent le rein de *Molgula socialis* un mycélium unicellulaire à filaments très délicats et fortement enchevêtrés, dont les extrémités libres sont terminées par des renflements sphéroïdaux; malgré leur apparence, je n'ai jamais vu ces renflements terminaux se détacher de leur support et se comporter comme des spores conidiales.

» Ce mycélium délicat et transparent produit un grand nombre de tubes beaucoup plus épais, de forme irrégulièrement cylindrique, plus ou moins contournés sur eux-mêmes et remplis d'un protoplasme finement granuleux, opaque, qui se colore fortement par le picrocarmin. A côté de ces amas protoplasmiques naissent, en énorme quantité, des zoosporanges de formes très variées, souvent bifurqués à leur extrémité libre et dans lesquels se développe une multitude de zoospores très agiles et de taille excessivement petite. La formation des zoospores est précédée par un aspect spumeux du protoplasme, comme cela a été indiqué chez diverses Chytridinées et par la formation de cloisons plus épaisses séparant le sporange du reste du mycélium. Pendant longtemps je n'ai eu qu'une notion fort insuffisante de ces zoospores et je n'ai pu mener à bien leur étude qu'avec l'aide des excellents objectifs apochromatiques de Zeiss. Les zoospores sont complètement sphériques et munies d'un flagellum assez long, mais très ténu; elles contiennent un granule fortement réfringent vers la naissance du flagellum. Il est probable que ces corps agiles s'introduisent dans la branchie des jeunes Molgules et pénètrent par diapédèse dans l'organe rénal, puisqu'on n'a trouvé, ni par les injections, ni par les coupes, aucune ouverture à cet organe.

» Vers la fin de l'été, les zoosporanges vides et séparés du mycélium encombrent souvent les préparations; ils présentent généralement, en divers points de leurs parois, surtout aux extrémités, des renflements formés par une couche de protoplasme réfringent non différencié.

» Pendant le mois d'automne, chez les Molgules nées au printemps, le mycélium présente une très grande quantité de zygospores. Ces corps reproducteurs, beaucoup plus gros que les zoospores, prennent naissance chacun isolément, mais en des points très rapprochés, où plusieurs filaments de mycélium (généralement quatre ou cinq) viennent se conjuguer. Les zygospores ont une enveloppe finement granulée, peut-être même légèrement échinulée. Pendant l'hiver, au commencement de février, ces zygospores germent en émettant deux filaments égaux, terminés en pointé et un peu divergents, qui donnent à la spore en évolution la forme d'un compas. Les deux branches de ce compas s'ouvrent de plus en

plus et le stade compas se transforme graduellement en un stade fusiforme où la spore n'est plus visible que comme un renflement médian qui

ne tarde pas à disparaître complètement.

» A côté de ces formes diverses on trouve pendant toute l'année des tubes assez longs, plus larges que le mycélium dont ils se séparent facilement, et arrondis aux deux extrémités. Ces tubes présentent sur leurs parois un fin dépôt plasmatique disposé en deux spires entrecroisées, ou peut-être disséminé autour de vacuoles placées bout à bout sur toute la longueur du tube. La signification de ces parties m'échappe complètement.

» L'Anurella Roscovitana L. D. renferme un Nephromyces (N. Roscovita-

nus) très voisin du N. Molgularum, mais cependant bien distinct.

» L'espèce parasite de Listhonephrya, eugyranda et que je nomme Nephromyces Sorokini, est très nettement caractérisée par la forme de ses zoosporanges régulièrement pyriformes avec deux amas réfringents, l'un au sommet, l'autre à la base, au point où le sporange s'insère sur le mycélium. Chez les Lithonephrya, le rein est presque entièrement rempli par une concrétion unique très volumineuse. Il reste donc un espace fort limité pour le Champignon symbiote; aussi ce dernier est-il bien moins abondant que ses congénères parasites des Molgules.

» L'installation insuffisante du laboratoire de Wimereux ne m'a pas permis de réaliser jusqu'à présent des expériences de culture des champignons du genre *Nephromyces* dans des milieux artificiels renfermant de la guanine ou de l'acide urique. Je crois que de pareilles cultures seraient possibles et que ces champignons sont utiles aux Tuniciers, qu'ils infestent, en les débarrassant des produits excrétés qui, sans eux, obstrueraient ra-

pidement le rein dépourvu de tout canal évacuateur. »

GÉOLOGIE. — Sur l'oligocène du bassin de Narbonne et la formation des couches à végétaux d'Armissan. Note de M. VIGUIER, présentée par M. Fouqué.

« L'oligocène narbonnais repose transgressivement sur le secondaire et supporte presque en concordance le miocène.

» L'épaisseur totale du groupe peut être évaluée à 200<sup>m</sup> environ dans les collines d'Armissan :

| 1º Calcaires blancs à Helix Ramondi                                    | ĩ m  |
|--|------|
| 2º Calcaires blancs à Hydrobia Dubuissoni, Potamides indét., marnes et |      |
| poudingues   | ř. m |

| 3º Marnes et calcaires blancs, jaunâtres, marneux, quelquefois avec des nodules de silex, avec débris de planorbes, lymnées, etc   | <i>f</i>         |
|--|------------------|
| 4º Calcaires blancs et jaunâtres, marneux, marnes sableuses et ar-   | 40 <sup>m</sup>  |
| giles  | э́о <sup>т</sup> |
| cornu et quelques empreintes végétales   | 1 m              |
| 6º Banc du calcaire à dalles, avec nombreuses plantes, les autres dé-<br>bris étant les mêmes que ceux des couches inférieures et supé-  |                  |
| rieures, mais beaucoup plus rares  | 31               |
|  |                  |
| » Ce banc se subdivise ensuite en huit dalles de la manière suivant  | te:              |
| » Ce banc se subdivise ensuite en huit dalles de la manière suivant<br>A. Zone supérieure de o <sup>m</sup> ,16 d'épaisseur, comprenant une première   | te:              |
| A. Zone supérieure de o <sup>m</sup> ,16 d'épaisseur, comprenant une première dalle de 30 <sup>mm</sup> , une deuxième de 35 <sup>mm</sup> , une troisième de 50 <sup>mm</sup> et  | te:              |
| A. Zone supérieure de o <sup>m</sup> ,16 d'épaisseur, comprenant une première dalle de 30 <sup>mm</sup> , une deuxième de 35 <sup>mm</sup> , une troisième de 50 <sup>mm</sup> et une quatrième de 45 <sup>mm</sup> . B. Zone inférieure de 0 <sup>m</sup> ,15, comprenant   | te:              |
| A. Zone supérieure de o <sup>m</sup> ,16 d'épaisseur, comprenant une première dalle de 30 <sup>mm</sup> , une deuxième de 35 <sup>mm</sup> , une troisième de 50 <sup>mm</sup> et une quatrième de 45 <sup>mm</sup> . B. Zone inférieure de 0 <sup>m</sup> ,15, comprenant la cinquième dalle de 38 <sup>mm</sup> , la sixième de 39 <sup>mm</sup> , la septième   | te:              |
| A. Zone supérieure de o <sup>m</sup> ,16 d'épaisseur, comprenant une première dalle de 30 <sup>mm</sup> , une deuxième de 35 <sup>mm</sup> , une troisième de 50 <sup>mm</sup> et une quatrième de 45 <sup>mm</sup> . B. Zone inférieure de 0 <sup>m</sup> ,15, comprenant la cinquième dalle de 38 <sup>mm</sup> , la sixième de 39 <sup>mm</sup> , la septième de 36 <sup>mm</sup> , et enfin la huitième de 47 <sup>mm</sup> environ. | te:              |
| A. Zone supérieure de o <sup>m</sup> ,16 d'épaisseur, comprenant une première dalle de 30 <sup>mm</sup> , une deuxième de 35 <sup>mm</sup> , une troisième de 50 <sup>mm</sup> et une quatrième de 45 <sup>mm</sup> . B. Zone inférieure de 0 <sup>m</sup> ,15, comprenant la cinquième dalle de 38 <sup>mm</sup> , la sixième de 39 <sup>mm</sup> , la septième   | te:              |

» Le système à dalles occupe, dans les profondeurs du sol du vallon d'Armissan, une surface qui peut être évaluée à un demi-kilomètre carré environ, et j'insisterai d'abord sur la faible épaisseur de cette zone.

8º Conglomérats littoraux à cailloux calcaires du crétacé inférieur.

» Le banc est exploité à l'aide de galeries qui suivent l'inclinaison des couches (12° à 15° nord-ouest); il présente deux couches, l'une de o<sup>m</sup>, 15 et l'autre de o<sup>m</sup>, 16, qui se disjoignent facilement, bien qu'il n'y ait entre les deux aucune ligne de séparation apparente.

» Chacun de ces deux bancs secondaires ne présente non plus sur sa tranche aucun indice d'une nouvelle subdivision facile; mais les carriers savent qu'ils peuvent déterminer une séparation suivant des plans dont la distance au bord est constante et ils opèrent à l'aide de coins frappés graduellement sur tout le pourtour de la dalle. La séparation a lieu brusquement et est rendue sensible par un léger craquement.

» C'est sur les faces de chacune de ces dalles naturelles que se trouvent en abondance les empreintes végétales, et celles beaucoup plus rares qui se rencontrent dans l'épaisseur même de la dalle sont rarement couchées parallèlement au plan de cette dalle et paraissent avoir été brusquement empâtées dans une masse encore peu compacte.

» Au mur du banc, la proportion d'argile devient tout de suite 12 pour

100 au lieu de 9 pour 100, comme dans les dalles, et augmente encore dans les couches plus inférieures.

» Le toit, où les ossements sont plus nombreux, est toujours riche en éléments bitumineux, et la proportion de ces éléments et de l'argile est

d'environ 16 pour 100.

- » Le quartz clastique, à peine plus fréquent dans les couches du toit et du mur, ne se rencontre que très rarement dans la dalle, et ses dimensions n'y dépassent guère omm, 02; il n'y forme qu'une minime partie des éléments argileux. Je n'y ai jamais rencontré de débris de mica. Cette composition est intéressante à rapprocher de celle des calcaires blancs à hydrobies du ruisseau de Dams, qui renferment seulement 6 pour 100 de matière insoluble, presque uniquement constituée par un sable de quartz hyalin en grains à contours assez émoussés, souvent arrondis, de omm, o8 en moyenne, mais dont beaucoup atteignent omm, 2. On rencontre avec ce quartz quelques débris feldspathiques et de nombreux grains de glauconie à peu près de la même dimension, ce qui identific absolument ce sable avec celui qui résulte de la désagrégation des grès glauconieux du gault de la région. Comme la dalle, ce calcaire ne renferme jamais, au contraire, de débris de mica. Ces observations prouvent que tantôt le gault, tantôt les calcaires plus ou moins marneux du crétacé inférieur, ont toujours constitué les berges des lacs et des cours d'eau oligocènes. Ces cours d'eau n'ont jamais traversé les grès micacés du crétacé supérieur des basses Corbières, cependant si peu éloignés et auxquels ils auraient certainement emprunté des paillettes de mica et de grossiers débris de quartz. Ainsi se trouve confirmée l'idée du cantonnement de ces lacs oligocènes sur le versant oriental de la chaîne de Fontfroide, où le crétacé supérieur ne se rencontre pas.
- » Au microscope, chaque dalle se montre composée d'une manière uniforme de calcite ayant tous les caractères d'un précipité chimique, en grains très irrégulièrement rhomboédriques, de o<sup>mm</sup>, 005 à o<sup>mm</sup>, 008. Dans cette masse, sans trace de zones distinctes, se trouvent disséminés de nombreux granules bitumineux opaques, dont les plus gros ont o<sup>mm</sup>, 02; ils sont rarement alignés parallèlement au plan des dalles et ne sont pas sensiblement plus abondants au voisinage de la surface. En somme, l'orientation de la dalle en plaque mince n'est indiquée sous le microscope que par de petites zones d'oxyde de fer bientôt interrompues, et dépassant rarement 1<sup>mm</sup> de longueur sur 0<sup>mm</sup>, 002 d'épaisseur.

» Enfin, les dalles n'ayant pas encore subi d'altération montrent sur

une lame taillée perpendiculairement au plan des couches les deux axes de l'ellipsoïde de conductibilité thermique sensiblement égaux.

- » Tous les caractères que je viens d'énumérer montrent suffisamment qu'il n'existe dans les dalles normales absolument aucun indice de subdivision possible en feuillets parallèles secondaires. Ce feuilletage n'apparaît que dans des dalles soumises depuis de longues années à l'action des agents atmosphériques; il est presque toujours consécutif à la peroxydation des sels de fer.
- » La disposition si régulière de la couche à dalles en huit assises, à la jonction desquelles se trouvent réunies toutes les empreintes végétales, conduit naturellement à en rechercher la cause dans un phénomène extérieur se reproduisant périodiquement. Le cours des saisons est le scul qu'il soit possible d'invoquer, et il faut alors considérer une dalle complète, de  $35^{mm}$  d'épaisseur en moyenne, comme représentant une couche annuelle. Le banc à dalle ne correspondrait donc qu'à la courte période de huit ans. »

## ANATOMIE. — Étude sur la position du cristallin de l'œil humain. Note de M. Tscherning, présentée par M. Bouchard.

« Lorsqu'on examine l'œil humain au moyen d'une source lumineuse assez forte, on aperçoit trois images catoptriques, connues sous le nom d'images de Sanson ou de Purkinje.

» L'une de ces images, plus brillante que les deux autres, est due à la réflexion de la surface antérieure de la cornée; la deuxième, plus grande, mais aussi plus diffuse que les deux autres, est due à la réflexion de la surface antérieure du cristallin; la troisième, plus petite, est produite par la réflexion de la surface postérieure du cristallin.

» L'étude de ces images a une grande importance pour la physiologie de l'œil; si on l'a un peu négligée, depuis les travaux importants de Cramer et de Helmholtz, cela tient surtout à la difficulté qu'il y a de trouver une source lumineuse suffisante et d'un emploi commode.

» Suivant le conseil de mon maître, le D<sup>r</sup> Javal, je me suis servi de petites lampes électriques, qui, munies d'un miroir réfléchissant et d'une lentille convergente, donnent des images très distinctes.

» Si l'on considère les trois surfaces dont il s'agit comme sphériques, ce qui n'est en réalité qu'une première approximation, on peut'se figurer une ligne droite passant par les centres de courbure des deux surfaces du cristallin. Nous appellerons cette ligne droite l'axe du cristallin. La question que nous nous posons est si cet axe coïncide avec la ligne visuelle.

» Supposons l'axe du cristallin prolongé en dehors de l'œil et une source lumineuse placée sur ce prolongement; les deux images cristalliniennes se formeraient alors sur l'axe même (') et, si l'on regardait l'œil au moyen d'une lunette dont l'axe coïnciderait avec cette ligne, on verrait les deux images cristalliniennes au milieu du champ de la lunette. Un tel arrangement rencontrerait cependant des difficultés pratiques. C'est pourquoi j'ai eu recours au moyen suivant : sur l'arc de l'ophtalmomètre de Javal et Schivetz placé verticalement, je fixai deux lampes, l'une au-dessus et l'autre audessous de la lunette de l'instrument. J'enlevai le prisme biréfringent, de façon que l'instrument ne fonctionnat que comme une simple lunette, à travers laquelle j'observai l'œil du sujet, qui fixait constamment un point donné. Je déplaçai la lunette horizontalement, jusqu'à ce que les quatre images cristalliniennes se trouvassent toutes sur le diamètre vertical de la pupille. Ce résultat obtenu, l'axe de la lunette se trouvait dans le même plan vertical que l'axe du cristallin. Puis je donnai à l'arc une position horizontale et déplaçai l'instrument verticalement, jusqu'à ce que les quatre images fussent sur le diamètre horizontal de la pupille. L'axe de la lunette se trouvait alors à la fois dans le même plan horizontal et dans le même plan vertical que l'axe du cristallin et coïncidait, par conséquent, avec celui-ci.

» En effet, en tournant l'arc, quelque position qu'on lui donnât, les quatre images se trouvaient toujours sur un même diamètre de la pupille.

» Il restait alors à mesurer : 1° l'angle formé par l'axe de la lunette et par la ligne visuelle de l'observé, et 2° l'angle que le plan passant par ces deux lignes formait avec un plan déterminé, par exemple un plan vertical passant par la ligne visuelle.

» En pratique, on peut se contenter d'une seule lampe et l'on peut substituer au déplacement de l'instrument des changements de direction du regard de l'observé, l'erreur que l'on commet ainsi étant négligeable.

» Il résulte des observations que j'ai faites de cette manière sur un certain nombre de personnes que, sauf de rares exceptions, l'axe du

<sup>(1)</sup> Ceci ne serait complètement vrai que si l'axe du cristallin passait par le centre de la cornée, ce qui en général n'a pas lieu; mais, comme la déviation n'est que très faible, on peut la négliger.

cristallin ne coïncide jamais avec la ligne visuelle. La déviation principale est telle qu'elle serait si le cristallin avait subi une rotation autour d'un axe vertical, le côté externe en arrière. Dans les yeux que j'ai examinés, cette déviation varie entre 3° et 7°.

- » Mais souvent l'axe du cristallin ne se trouve pas non plus dans le même plan horizontal que la ligne visuelle, comme si le cristallin avait subi une rotation autour d'un axe horizontal et transversal. Le plus souvent, c'est la partie supérieure qui est penchée en avant. Cette déviation est plus petite que la précédente. Dans les yeux examinés jusqu'à présent, elle varie entre o° et 3°.
- » Sans vouloir trop entrer dans la théorie des lentilles placées obliquement, on peut dire qu'elles ont un effet qui se rapproche de celui produit par la combinaison d'une lentille sphérique placée perpendiculairement à l'axe du pinceau lumineux avec une lentille cylindrique. La première des déviations du cristallin a pour effet de donner à l'œil un faible degré d'astigmatisme « contre la règle », le méridien le plus réfringent étant horizontal. Mais, d'autre part, l'astigmatisme de la cornée étant, comme règle, de nature contraire, ces deux se compensent en partie. Ces observations expliquent un fait, remarqué souvent par M. Javal, à savoir que l'astigmatisme total est plus petit que celui de la cornée, lorsque celui-ci est « selon la règle », le méridien vertical étant le plus courbé, tandis que le contraire a lieu si l'astigmatisme cornéen va dans le sens contraire.
- » Lorsque la deuxième déviation du cristallin est plus prononcée, elle a pour effet de changer la position du méridien le plus réfringent, qui devient oblique. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — Recherches bactériologiques sur l'utérus après la parturition physiologique. Note de MM. Straus et D. Sanchez Toledo, présentée par M. Bouchard.

« Nous avons fait chez les femelles de différents animaux un certain nombre de recherches et d'expériences relatives à l'état de la cavité utérine et de son contenu après la parturition physiologique; en voici les principaux résultats :

» I. La première partie de ces recherches a consisté dans l'examen bactériologique de la cavité utérine et du liquide qu'elle renferme à des mo-

ments variables après la parturition.

» Ces recherches ont porté sur des lapines, des femelles de cobayes, de souris et de rats. Les animaux étaient sacrifiés dans un espace de temps, après la mise bas, variant entre trois heures et trois jours. Immédiatement après la mort, les cornes utérines et le corps de l'utérus étaient ouverts

avec toutes les précautions voulues.

» On recueillait à l'aide d'un fil de platine recourbé en anse des parcelles du liquide muco-sanguinolent qui remplit ces cavités; ce liquide était semé dans des milieux de culture variables (bouillon de veau alcalin, bouillon gélatiné, gélose); les ballons et les tubes étaient maintenus à l'étuve à 20° et à 37°. Cette expérience, répétée un grand nombre de fois et sur un grand nombre de femelles, donna toujours le même résultat : les milieux de culture demeurèrent stériles.

» En même temps, on étalait sur des lamelles cette sécrétion ainsi que du raclage provenant de la paroi interne de l'utérus. Ces préparations furent soumises à l'action de divers réactifs colorants : dans aucune on ne

constata la présence de micro-organismes.

» Enfin, des fragments de l'utérus et les cornes furent durcis dans l'alcool absolu et sur des coupes on pratiqua les mêmes essais de colora-

tion, également avec des résultats négatifs.

» Il faut conclure de ces faits que, chez ces animaux, après la parturition physiologique, la paroi utérine ainsi que la sécrétion qui y est contenue ne renferment pas de micro-organismes. Les nombreux germes que renferment les premières voies génitales ne pénètrent donc pas à l'intérieur de

l'utérus, ou, s'ils y pénètrent, ils y sont rapidement détruits.

» Ces faits expérimentaux, observés chez les femelles des animaux, trouvent leurs analogues dans des recherches faites récemment par M. Döderlein (¹) sur les lochies des femmes en couches. Il constata que ces lochies, prises avec pureté dans l'utérus chez les accouchées ne présentant pas de fièvre, ne renfermaient pas de bactéries et pouvaient être inoculées sans effet appréciable sous la peau des animaux; tandis que les lochies des femmes fébricitantes contenaient des microbes et provoquaient des accidents chez les animaux auxquels on les injectait.

» II. Nous avons, en outre, procédé à des expériences d'un ordre différent. Nous avons introduit également, à des époques variables après la parturi-

<sup>(1)</sup> Untersuchung über das Vorkommen von Spaltpilzen in den Lochien der Uterus und der Vagina gesunder und kranker Wöchnerinnen (Archiv für Gynaekologie, Band XXXI, p. 412; 1887).

tion, dans l'intérieur des cornes utérines, des cultures pures de divers microbes pathogènes (Bacillus anthracis, Vibrion septique, Staphylococcus pyogenes aureus, Choléra des poules).

» La plupart de ces injections ont été faites de trois à dix heures après

la mise bas, quelques-unes au bout d'un jour ou deux.

» Les résultats auxquels nous sommes arrivés sont les suivants :

» Dix femelles (lapines et cobayes) reçurent dans les cornes utérines une à trois seringues de Pravaz, chargées d'une culture virulente de Bacillus anthracis: les dix demeurèrent saines, alors que les animaux témoins qui avaient reçu quelques gouttes du même virus sous la peau mouraient régulièrement du charbon.

» Deux lapins et deux femelles de cobayes reçurent dans la cavité utérine une culture de Vibrion septique : elles demeurèrent indemnes, tandis que les animaux témoins

inoculés sous la peau succombèrent tous.

» Deux femelles de cobayes reçurent dans l'utérus chacune une seringue de Pravaz de culture de Staphylococcus pyogenes aureus : l'injection demeura sans effet.

- » Deux lapines reçurent en injection dans l'utérus une culture du microbe du *Cho-léra des poules*: au bout de vingt-quatre heures, elles étaient mortes, présentant dans le sang une invasion abondante du microbe caractéristique.
- » Ces expériences conduisent donc à des données inattendues; elles montrent que l'on peut impunément introduire dans la cavité utérine de femelles qui viennent de mettre bas des quantités énormes de microbes, éminemment pathogènes pour ces animaux, sans provoquer aucune infection.
- » Un seul micro-organisme a fait exception : celui du *Cholèra des poules*; mais on sait combien le lapin est sensible à son action et avec quelle facilité il s'infecte par toutes les voies naturelles, par le tube digestif notamment.
- » Nous n'essayerons pas, pour le moment, d'expliquer cette singulière résistance de la plaie utérine, après la parturition, chez ces animaux, qui contraste avec la vulnérabilité si grande que présente cette même plaie utérine à l'égard des microbes pathogènes chez la femme en couches, »
- PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. Nouvelles expériences sur l'inoculation antirabique en vue de préserver les animaux herbivores de la rage à la suite des morsures de chiens enragés. Note de M. V. GALTIER, présentée par M. Chauveau.
- « Mes expériences sur la rage, remontant à 1880-81, avaient démontré que l'injection de virus rabique dans les veines du mouton et de la chèvre,

ne leur donne pas la maladie et qu'elle leur confère l'immunité contre les effets du virus introduit postérieurement ou simultanément ou quelques instants avant dans leur organisme par un procédé d'inoculation (piqures, scarifications hypodermiques) réalisant les conditions des morsures de chiens enragés. Des recherches faites par MM. Nocard et Roux ont confirmé le bien-fondé de mes déductions, de même que les nombreuses tentatives que j'ai renouvelées depuis 1881 m'ont invariablement donné les mêmes résultats. Des expériences nouvelles, faites depuis un an sur des moutons, sont venues démontrer que l'injection intra-veineuse de virus rabique, pratiquée quelques heures ou même un jour complet après l'inoculation ou la morsure qui devait donner la rage, préserve à coup sûr les animaux. Voici, entré autres, le résumé de deux de ces expériences:

- » Le 13 décembre 1887, un fragment (20st) de moelle allongée d'un chien rabique mort depuis trois jours fut trituré et additionné de 100cc d'eau; ce mélange servit à faire les inoculations et vaccinations suivantes :
  - » 1º Un mouton en reçut par trépanation occ, 5 et mourut rabique neuf jours après.
- » 2º Deux moutons en reçurent chacun 2º sous la peau du cou, et aussitôt après on leur en injecta à chacun 2º nouveaux dans la jugulaire; à la date du 13 février 1888, ils n'avaient rien présenté d'insolite.
- mélange en injection hypodermique sous le ventre; le lendemain, vingt-quatre heures après cette inoculation, on injecte, dans la jugulaire droite de chacun d'eux, une dose de 2<sup>cc</sup> du mélange, qui avait été conservé dans un flacon immergé dans de l'eau ne dépassant pas 10°; cinq heures et demie après cette première injection intra-veineuse, soit vingt-neuf heures et demie après l'inoculation sous-cutanée, on injecta 2<sup>cc</sup> nouveaux dans la jugulaire gauche de chacun de ces deux sujets. Le mélange avait conservé toute sa virulence; car, inoculé le lendemain, 15 décembre, par trépanation, à un chien, il le rendait enragé au bout de douze jours. Les deux moutons, vaccinés une première fois vingt-quatre heures après l'inoculation et une seconde fois entre la 29<sup>c</sup> et la 30<sup>c</sup> heure, ne sont pas devenus enragés; de plus, l'immunité conférée les a protégés dans la suite, car, réinoculés, le 10 février 1888, par injection hypodermique, dans la région parotidienne, avec un virus très actif, qui a tué trois autres animaux de la même espèce, en dix-neuf, vingt-cinq et vingt-neuf jours, ils n'ont pas cessé un seul instant de présenter tous les signes de la santé jusqu'au 12 avril, jour où l'on s'en est débarrassé.
- » 4° Un cinquième mouton, inoculé le 14 décembre, par injection sous-cutanée au plat de la cuisse, avec 2° du mélange préparé la veille, mourut rabique le 30° jour.
- » Le 10 février, trois brebis ont reçu, en injection hypodermique, dans la région parotidienne, 1cc d'une émulsion de substance rabique très virulente; une a été conservée comme témoin et est morte rabique le 8 mars; les deux autres ont été vaccinées par injection intra-veineuse avec la même matière, une première fois le 11 février, vingt-quatre heures après l'inoculation sous-cutanée, et une seconde fois le 12; elles ont résisté, et le 12 avril on s'en est défait.

» Ces données, auxquelles d'autres viendront s'adjoindre incessamment, permettent de concevoir dès aujourd'hui la légitime espérance de préserver contre la rage les animaux herbivores qui ont été mordus par des chiens enragés. On peut empêcher de devenir enragés les animaux mordus depuis un jour, en leur pratiquant successivement, à quelques heures ou à un jour d'intervalle, deux injections intra-veineuses de virus rabique, provenant de l'animal qui a fait les morsures ou de tout autre. Abattre le chien qui a mordu les animaux d'un troupeau de moutons ou de bœufs, extraire son bulbe, en faire une émulsion et s'en servir pour pratiquer des injections intra-veineuses à tous les sujets mordus, telle est la conduite qui s'impose désormais en vue de diminuer les pertes de l'éleveur et les dangers de transmission par les mordus qui pourraient devenir enragés dans la suite. »

# MÉTÉOROLOGIE. — Les cyclones et les trombes. Note de M. Jean Luvini, présentée par M. Faye. (Extrait.)

".... La rotation du tourbillon se fait dans le sens de la rotation terrestre; car la vitesse angulaire initiale de l'air affluant vers le centre du bassin est commune avec celle de la Terre, et sa valeur est de 15" sin $\lambda$  par seconde,  $\lambda$  exprimant la latitude. Cette vitesse, d'abord uniforme dans toute l'étendue du bassin, augmente rapidement dès que le tourbillon commence, et peut devenir énormément grande.

» Si l'entonnoir est petit, le météore formé est une trombe; mais si les dimensions de l'entonnoir excèdent une certaine limite, il en résulte un cyclone; car l'air affluant vers le centre du bassin, à une certaine distance de l'axe, acquiert dans le tourbillon une force centrifuge capable de contrebalancer la force qui le pousse vers le centre. Il se forme à cette distance et aux environs un anneau ou un tore immense tournant et s'enfonçant dans l'atmosphère, tandis que de l'air nouveau des parois du bassin vient le remplacer, et ainsi de suite. Dans le cercle limité par le tore existe une région centrale de calme relatif.

» Le tore descendant communique de proche en proche son mouvement à l'air environnant et plus particulièrement à l'air qui se trouve sur ses pas au-dessous de lui. Ce mouvement peut ainsi se propager jusqu'au sol.

» L'auteur croit démontrer, par des raisonnements et par des expériences, que la région de calme doit être plus étendue près du sol que dans

les régions élevées; il explique la marche des cyclones d'occident en orient, la manière dont se produit leur segmentation, l'origine des orages dits locaux, l'action limitée des trombes et la cause de leur électricité. Enfin il parle du cône ascendant que l'on observe bien souvent au-dessous des trombes et que plusieurs observateurs ont confondu avec la trombe ellemême, et il explique la manière dont il est engendré.

» Dans le second paragraphe, l'auteur décrit quelques-unes de ses expériences servant à la démonstration de plusieurs des principes énoncés dans

le premier.

» Dans le troisième paragraphe enfin, il applique la théorie expliquée aux tourbillons des corps célestes, et particulièrement au Soleil. Il conclut de ces démonstrations que M. Faye avait raison d'affirmer que les taches de cet astre sont des cyclones.

» Ces cyclones marchent nécessairement sur le Soleil, comme la plupart de ceux de la Terre, d'occident en orient, d'où il résulte que la durée de la rotation du Soleil est plus grande que celle que l'on a déterminée d'après le mouvement des taches; l'auteur pense qu'elle est, probablement, comprise entre vingt-huit et trente-deux jours.

» La grande vitesse qu'acquièrent les matériaux de la chromosphère de la photosphère tombant dans le gouffre des taches produit une altération bien sensible des raies du spectre. Les résultats de l'observation spectrale des taches sont une preuve de la vérité de la théorie exposée. »

- M. C. Huart adresse des « Considérations sur la nécessité d'introduire dans la Géométrie l'idée de l'élément infinitésimal ».
- MM. Ch. Reignier et P. Bary adressent deux Notes ayant pour titres : « Sur les phénomènes d'induction, théorie du transformateur »; et « Solution des intégrales de la forme  $\int e^{\frac{t}{A}}\Theta(t) dt$ , par le développement d'une certaine fonction suivant ses dérivées successives ».
- M. E.-J. MAUMENÉ adresse une Note « Sur l'origine chimique des principes immédiats dans les plantes et les animaux ».

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

J. B.

### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 16 AVRIL 1888.

Annuaire de la Société météorologique de France; 36° année, 1888, janvier. Paris, Gauthier-Villars; br. in- 4°. (Deux exemplaires.)

Ministère de l'Agriculture — Bulletin. — Documents officiels. — Statistique. — Rapports. — Comptes rendus de missions en France et à l'Étranger; septième année, n° 1. Paris, Imprimerie nationale, mars 1888; br. in-4°.

Rapport sur l'état des fouilles de Sanxay, au mois de novembre 1882; par M. le capitaine Quévillon. Montauban, Forestié, 1883; br. in-8°.

Conférence sur la Topographie; par le commandant F. Quévillon. Le Havre, 1888; br. in-8°.

Paléontologie française; Ire série: Animaux invertébrés; livraison 13: Terrains tertiaires: Éocène, Échinides. Tome Ier, par M. Cotteau, avril 1888. Livraison 86: Crinoïdes, par M. de Loriol. Tome XI, seconde Partie du Terrain jurassique; avril 1888. Paris, G. Masson; 2 br. in-8°. (Présenté par M. Hébert.)

Phénomènes électriques de l'atmosphère; par Gaston Planté. Paris, J.-B. Baillière et Fils, 1888; 1 vol. in-18. (Présenté par M. Becquerel.)

Les tables tournantes; par le C<sup>te</sup> Ag. de Gasparin. Paris, Calmann Lévy, 1888; 1 vol. in-18.

Manuel de Métallothérapie et de Métalloscopie; par le D<sup>r</sup> J. Moricourt. Paris, Delahaye et Lecrosnier, 1888; 1 vol. in-18. (Renvoi au concours Montyon, Médecine et Chirurgie.)

Memorias de la Sociedad cientifica « Antonio Alzate »; Tomo I, cuaderno num. 1 à num. 8. Mexico, 1887-1888; 7 br. in-8°.

Memorias de la real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid. Tomo XII: Estudio elemental teorico-practico de las maquinas dinamo-electricas; Tomo XIII, Parte I<sup>a</sup>: Cuestiones biologico-ontogénicas y fisiologicas sobre los Afidios. Madrid, 1887; 1 vol. in-4° et 1 br. in-4°.

Revista de los progresos de las Ciencias exactas, físicas y naturales. Tome XXII, nº 4°. Madrid, 1887; br. in-8°.

Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen; Vierunddreissigster Band. — Der Georgia Augusta zur Feier ihres einhundert und funfzigjährigen Bestehens dargebracht und ueberreicht am 8. August 1887. Göttingen, in der Dieterichschen Buchhandlung, 1887; 1 vol. in-4°.

## ERRATA.

(Séance du 9 avril 1888.)

Note de M. Loir, Caractère de la divisibilité d'un nombre par un nombre premier quelconque :

Page 1071, ligne 14, au lieu de N -am = 10D, lisez N -amP = 10D.